BHS II J 43-3

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek:
Gruppe: II J
E 43

LEHRBUCH

der

CHEMIE

von

J. J. BERZELIUS.

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

F. WŒHLER.

Dritte, umgearbeitete und vermehrte Original-Auflage.
Mit königl. sächsischem Privilegium.

Dritter Band.

Dresden und Leipzig,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1834.

Bayerische Staatsbibliothek München

BIBLIOTHEK DER K:B:GENERAL: BERGW: U:SALINEN ADMINISTR.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Inhalt des dritten Bandes.

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

	Seite.
1. Selen.	
Vorkommen und Darstellung.	3
Atomgewicht.	10
Oxydationsstufen.	10
Selenoxyd.	11
Selenige Säure.	11
Selensäure.	16
Selenwasserstoffsäure.	18
Schwefelselen.	21
Phosphorselen.	22
Chlorselen.	23
Bromselen. — Selenkohlenstoff.	24
Selenmetalle.	24
2. Tellur.	
Vorkommen und Darstellung.	31
Atomgewicht.	40
Oxydationsstufen.	40
Tellurige Säure.	40
Tellursäure.	44
Tellurwasserstoffsäure.	48
Verbindungen des Tellurs mit Schwefel.	49
Tellurmetalle.	50
3. Arsenik.	
Vorkommen und Darstellung.	52
Atomgewicht.	53
Oxydationsstufen.	53
Arseniksuboxyd.	53
Arsenige Säure.	54
Arseniksäure.	57
Arsenikwasserstoff.	59
Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.	63
Nomenclatur der elektronegativen Schwefelverbindungen.	66
Phosphorarsenik.	67
Chlorarsenik.	67
Bromarsenik.	68
Jodarsenik.	69

	Seite.
Fluorarsenik.	69
Selenarsenik.	69
Arsenikmetalle.	70
Arsenik-Vergiftung.	72
4. Chrom.	
Vorkommen und Darstellung.	80
Atomgewicht.	81
Oxydationsstufen.	81
Chromoxyd.	81
Ueberchromoxyd.	84
Chromsäure.	85
Schwefelchrom.	89
Phosphorchrom.	91
Verbindungen mit Salzbildern.	91
5. Vanadin.	
Vorkommen und Darstellung.	93
Atomgewicht.	97
Oxydationsstufen.	97
Suboxyd.	97
Vanadinoxyd.	98
Vanadinsäure.	99
Intermediäre Oxyde.	101
Verbindungen des Vanadins mit Schwefel.	103
Phosphorvanadin.	105
Verbindungen des Vanadins mit Metallen.	105
6. Molybdän.	
Vorkommen und Darstellung.	106
Atomgewicht.	107
Oxydationsstufen.	108
Molybdänoxydul.	108
Molybdänoxyd.	110
Molybdänsäure.	113
Blaues Molybdänoxyd.	115
Verbindungen des Molybdäns mit Schwefel.	118
7. Wolfram.	
Vorkommen und Darstellung.	120
Atomgewicht.	121
Oxydationsstufen.	121
Wolframoxyd.	121
Wolframsäure.	123
Verbindungen des Wolframs mit Schwefel.	125
— — — — Chlor.	127
Fluorwolfram.	128
8. Antimon.	
Vorkommen und Darstellung.	129
Atomgewicht.	132

	Seite.
Oxydationsstufen.	132
Antimonoxyd.	133
Antimonige Säure.	135
Antimonsäure.	136
Verbindungen des Antimons mit Schwefel.	138
Phosphor- und Wasserstoff-Antimon.	149
Antimonmetalle.	150
9. Tantal.	
Vorkommen und Darstellung.	152
Atomgewicht.	155
Oxydationsstufen.	155
Tantaloxyd.	155
Tantalsäure.	156
Schwefeltantal.	158
Chlortantal.	160
Fluortantal.	161
Tantallegirungen.	161
10. Titan.	
Vorkommen und Darstellung.	162
Atomgewicht.	164
Oxydationsstufen.	164
Titanoxyd.	164
Titansäure.	165
Schwefeltitan.	171
Phosphortitan.	171

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold.	
Vorkommen und Gewinnung.	172
Atomgewicht.	175
Oxydationsstufen.	175
Goldoxydul.	176
Goldoxyd.	176
Knallgold.	179
Goldpurpur.	182
Verbindungen mit Schwefel.	189
Phosphorgold.	190
Goldlegirungen.	190
Probirung des verarbeiteten Goldes.	195
Reinigung.	197
2. Osmium.	
Vorkommen und Darstellung.	199
Atomgewicht.	203

	Seite.
Oxydationsstufen.	203
Osmiumoxydul.	203
Osmiumsesquioxydul.	204
Osmiumoxyd.	204
Osmiumsäure.	205
Blaues Osmiumoxyd.	207
Schwefelosmium.	209
Phosphorosmium.	210
Legirungen.	211
3. Iridium.	
Vorkommen und Darstellung.	211
Atomgewicht.	216
Oxydationsstufen.	216
Iridiumoxydul.	216
Iridiumsesquioxydul.	217
Iridiumoxyd.	218
Iridiumsesquioxyd.	219
Blaues Iridiumoxyd.	220
Schwefeliridium.	221
Phosphoriridium.	223
Kohleniridium.	223
Legirungen.	223
4. Platin.	
Vorkommen und Darstellung.	225
Atomgewicht.	234
Oxydationsstufen.	234
Platinoxydul.	234
Platinoxyd.	234
Wasserstoffplatin.	237
Schwefelplatin.	237
Phosphorplatin.	239
Bor- und Kiesel-Platin.	239
Legirungen.	240
Platingefässe.	243
5. Palladium.	
Vorkommen und Darstellung.	244
Atomgewicht.	247
Oxydationsstufen.	247
Palladiumoxydul.	247
Palladiumoxyd.	248
Schwefelpalladium.	249
Phosphor- und Kohlen-Palladium.	249
Legirungen.	250
6. Rhodium.	
Vorkommen und Darstellung.	250
Atomgewicht.	252

	Seite.
Oxydationsstufen.	252
Rhodiumoxyd.	253
Rhodiumoxyd-Oxydul.	254
Schwefelrhodium.	255
Legirungen.	256
7. Silber.	
Vorkommen und Gewinnung.	256
Atomgewicht.	262
Oxydationsstufen.	262
Silberoxyd.	263
Knallsilber.	263
Silbersuperoxyd.	266
Schwefelsilber.	266
Phosphorsilber.	267
Legirungen.	268
Silberprobirung.	270
Silberscheidung.	277
8. Quecksilber.	
Vorkommen und Gewinnung.	278
Atomgewicht.	281
Oxydationsstufen.	281
Quecksilberoxydul.	281
Quecksilberoxyd.	283
Schwefelquecksilber.	286
Phosphorquecksilber.	291
Amalgame.	201
9. Kupfer.	
Vorkommen und Gewinnung.	295
Atomgewicht.	299
Oxydationsstufen.	302
Kupferoxydul.	302
Kupferoxyd.	304
Kupfersuperoxyd.	307
Verbindungen mit Schwefel.	308
Phosphorkupfer.	309
Legirungen.	311
10. Uran.	
Vorkommen und Darstellung.	313
Atomgewicht.	315
Oxydationsstufen.	315
Uranoxydul.	315
Uranoxyd.	317
Schwefeluran.	320
Legirungen.	322
11. Wismuth.	

	Seite.
Vorkommen und Gewinnung.	322
Atomgewicht.	324
Oxydationsstufen.	324
Suboxyd.	324
Wismuthoxyd.	325
Wismuthsuperoxyd.	326
Schwefelwismuth.	327
Phosphorwismuth.	327
Legirungen.	328
12. Zinn.	
Vorkommen und Gewinnung.	330
Atomgewicht.	332
Oxydationsstufen.	332
Zinnoxydul.	334
Zinnsesquioxydul.	335
Zinnoxyd.	336
a und b Modification.	337
Verbindungen mit Schwefel.	343
Phosphorzinn.	345
Legirungen.	346
13. Blei.	
Vorkommen und Gewinnung.	351
Atomgewicht.	353
Oxydationsstufen.	353
Suboxyd.	353
Bleioxyd.	353
Mennige.	356
Bleisuperoxyd.	357
Verbindungen mit Schwefel.	359
Phosphor- und Kohlen-Blei.	361
Legirungen.	361
14. Cadmium.	
Vorkommen und Darstellung.	367
Atomgewicht.	370
Cadmiumoxyd.	370
Schwefelcadmium.	371
Phosphorcadmium.	372
Legirungen.	372
15. Zink.	
Vorkommen und Gewinnung.	373
Atomgewicht.	376
Oxydationsstufen.	376
Suboxyd.	376
Zinkoxyd.	377
Zinksuperoxyd.	380
Schwefelzink.	380

	Seite.
Phosphorzink.	382
Legirungen.	383
16. Nickel.	
Vorkommen und Darstellung.	387
Atomgewicht.	395
Oxydationsstufen.	395
Nickeloxyd.	395
Nickelsuperoxyd.	397
Schwefelnickel.	397
Phosphornickel.	399
Legirungen.	399
17. Kobalt.	
Vorkommen und Darstellung.	401
Atomgewicht.	405
Oxydationsstufen.	405
Kobaltoxyd.	405
Kobaltsuperoxyd.	408
Kobaltsäure.	409
Verbindungen mit Schwefel.	410
Phosphorkobalt.	412
Legirungen.	412
18. Eisen.	
Vorkommen und Gewinnung	414
Atomgewicht.	429
Oxydationsstufen.	429
Eisenoxydul.	429
Eisenoxyd.	430
Eisenoxyd-Oxydul.	434
Verbindungen mit Schwefel.	437
Phosphoreisen.	448
Kohlenstoffeisen.	450
Roheisen.	452
Stahl.	458
Boreisen.	463
Kieseleisen.	463
Legirungen.	464
19. Mangan.	
Vorkommen und Darstellung.	473
Atomgewicht.	475
Oxydationsstufen.	475
Manganoxydul.	476
Manganoxyd.	477
Mangansuperoxyd.	480
Mangansäuren.	483
Mangansäure.	484
Uebermangansäure.	485

	Seite.
Schwefelmangan.	488
Phosphor-, Kohlen-, Kiesel-Mangan.	489
Legirungen.	489
20. Cerium.	
Vorkommen und Darstellung.	490
Atomgewicht.	492
Oxydationsstufen.	492
Ceroxydul.	492
Ceroxyd.	493
Schwefelcerium.	494
Kohlencerium	495
Legirungen.	495

LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

J. Jacob Berzelius.

Dritter Band.

II. Abtheilung.

Metalle, die vorzugsweise Säuren bilden, oder elektronegative Metalle.

1. Selen. (*Selenium.*)

Dieser Körper wurde, im Jahr 1817, auf folgende Weise entdeckt: Ich untersuchte, in Gesellschaft mit Gottlieb *Gahn*, die Methode, deren man sich zur Bereitung der Schwefelsäure zu Gripsholm bediente. Wir fanden in der Schwefelsäure einen theils rothen, theils hellbraunen Bodensatz, welcher bei einer Prüfung vor dem Löthrohre wie fauler Rettig roch und ein Bleikorn zurückliess. Dieser Geruch war von Klaproth als ein Zeichen der Gegenwart des Tellurs angegeben worden. Gahn bemerkte dabei, dass er bei den Röstgruben in Fahlun, wovon der zur Bereitung der Säure angewandte Schwefel gesammelt war, öfters einen Geruch nach Tellur bemerkt hätte. Die Neugierde, ein so seltenes Metall in diesem braunen Sedimente zu finden, gab die Veranlassung zu einer Untersuchung desselben, die ich bloss in der Absicht anstellte, um das Tellur abzuscheiden, wobei aber kein Tellur darin entdeckt werden konnte.

Ich liess dann alles einsammeln, was sich bei der Bereitung der Schwefelsäure, während eines fortwährenden Brennens des Fahluner Schwefels, in einigen Monaten gebildet hatte, und nachdem ich eine grössere Quantität davon erhalten, unterwarf ich diese einer ausführlichen Untersuchung; ich fand, dass die Masse einen vorher unbekannten Mineralkörper enthielt, welcher in seinem Verhalten dem Tellur sehr ähnlich ist. Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selen, vom griechischen Worte

Selene, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist.

Das Selen scheint sehr sparsam verbreitet zu sein. In Schweden kam es vormals in Verbindung theils mit Silber und Kupfer zusammen, theils mit Kupfer allein, in der jetzt nicht mehr betriebenen Kupfergrube bei Skrickerum in Småland, vor; bei Åtwidaberg und Fahlun findet es sich in kleinen Quantitäten im grobwürfligen Bleiglanz. In Norwegen ist es in Verbindung mit Tellur und Wismuth vorgekommen; auch scheint es in einigen tellurhaltigen Golderzen in Siebenbürgen enthalten zu sein, und neuerlich ist es von Zinken auf dem Harz entdeckt worden, wo es in reichlichster Menge in Verbindung mit Blei, Kupfer und Quecksilber vorkommt; Stromeyer fand dasselbe in Verbindung mit Schwefel in vulcanischen Produkten von den Liparischen Inseln; ausserdem ist es in manchen Arten Schwefelsäure enthalten.

Was die Gewinnung dieses Metalles betrifft, so will ich die Methode angeben, deren ich mich bediente, um es aus dem ziegelrothen Schwefelschlamm abzuscheiden, welcher sich auf dem Boden der Bleikammer in der Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm absetzte, wenn Fahluner Schwefel angewandt wurde. Dieser Schlamm enthält eine gewisse Menge Selen mit sehr viel Schwefel und nicht weniger als 7 anderen Metallen, nämlich Quecksilber, Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Eisen und Blei vermischt. Der Prozess, es auszuziehen, ist also ziemlich lang. Der Schwefelschlamm wird 24 bis 48 Stunden lang mit Königswasser digerirt, womit er zur Consistenz eines dünnen Breies angerührt wird. Wenn das Gemenge während dieser Operation nach verfaultem Rettig zu riechen anfängt, muss mehr Königswasser zugesetzt werden. Nach beendigter Digestion hat die Masse ihre vom Selen herrührende rothe Farbe verloren, und der unaufgelöste Schwefel hat eine schmutzig-grünliche Farbe. Es wird nachher Wasser zugesetzt, die Flüssigkeit filtrirt und der Schwefel auf dem Filtrum gut gewaschen. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Schwefelwasserstoffgas gefällt, welches Selen, in Begleitung von Kupfer, Zinn, Arsenik und Quecksilber niederschlägt. Das Zink und das Eisen bleiben in der Auflösung zurück, und das Blei bleibt als schwefelsaures Bleioxyd unter dem Schwefel unaufgelöst

übrig. Der erhaltene Niederschlag ist schmutzig gelb. Er wird in concentrirtem Königswasser wieder aufgelöst, und man hört nicht eher auf, den ungelösten Schwefel mit neuem Königswasser zu digeriren, als bis er eine rein citrongelbe Farbe angenommen hat. Die erhaltene Flüssigkeit wird abgedampft, bis das meiste der überschüssigen Säure verdampft ist. Sie ist nun ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd, Chlorzinn, Chlorquecksilber, ein wenig Arseniksäure und sehr viel seleniger Säure. Die Flüssigkeit wird jetzt in kleinen Portionen mit einer Auflösung von kaustischem Kali vermischt wodurch das Zinnoxyd, Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgefällt werden. Die alkalische Flüssigkeit wird filtrirt, zur Trockne abgedampft und in einem Platintiegel geglüht, um die noch anhängenden Spuren von Quecksilber abzuscheiden. Die gebrannte Masse wird in einem warmen Mörser schnell zu feinem Pulver gerieben und mit gleichem Gewichte, oder etwas mehr, vorher feingeriebenen Salmiaks vermischt, worauf die Masse in eine gläserne Retorte gebracht, und bei einer allmälig vermehrten Hitze erhitzt wird. Es entwickelt sich dabei Ammoniak und Wasser, die ein wenig mechanisch anhängendes Selen enthalten und daher in einer Vorlage gesammelt werden müssen, und bei einer vermehrten Hitze sublimirt sich Selen als ein schwarzer oder brauner Anflug. Erhitzt man das Gemenge langsam, so ist es hinreichend, die Operation so lange fortzusetzen, bis sich eine Portion Salmiak sublimirt hat, weil dann die ganze Quantität Selen reducirt ist.

Die Theorie dieser Operation ist, dass von den mit dem Salmiak vermischten Kalisalzen, nur das selenigsaure zu selenigsaurem Ammoniak zersetzt wird, welches bei einer höheren Temperatur auf die Art zerlegt wird, dass der Wasserstoff des Ammoniaks auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure oxydirt, und sich Selen unter Entwickelung von Stickgas reducirt, wobei letzteres einen Antheil Selen, in einer Temperatur, worin dieses nicht flüchtig ist, mit sich führt.

Die in der Retorte zurückgebliebene Masse wird mit Wasser übergossen, welches die Salze auflöst und das Selen unaufgelöst zurücklässt, welches jetzt auf dem Filtrum gesammelt wird; man wäscht es gut aus, trocknet es, und

destillirt es bei angehender Glühhitze in einer kleinen gläsernen Retorte.

Die überdestillirte ammoniakalische Flüssigkeit enthält gewöhnlich ein wenig Selen; dasselbe kann auch mit der Auflösung der in der Retorte zurückgebliebenen Salze der Fall sein. Man verdampft das Ammoniak, mischt die Flüssigkeiten mit einander, erhitzt sie bis zum Kochen und setzt nun in kleinen Portionen wässrige schweflige Säure zu, welche das Selen reducirt und in schwarzen Flocken niederschlägt.

Eine sehr einfache Methode, das Selen aus dem Schwefelselen abzuscheiden, besteht darin, dass man letzteres in kaustischem Kali auflöst, wobei die etwa in dem Schwefelselen enthaltenen Selenmetalle ungelöst zurückbleiben. Man filtrirt die Auflösung und lässt sie eine Zeit lang in einem offenem Gefässe digeriren. Kalium und Schwefel oxydiren sich, und das Selen schlägt sich in Gestalt eines schwarzen oder dunkelbraunen Pulvers allmälig nieder. Enthält die Flüssigkeit mehr Schwefel, als sich in Form von unterschwefliger Säure mit dem Kali verbinden kann, so schlägt sich dennoch keiner mit dem Selen nieder; denn so lange von diesem letzteren in der Flüssigkeit zurückbleibt, enthält diese kein Fünffach-Schwefelkalium. Dieses bildet sich erst nach der Fällung des Selens durch den Einfluss der Luft, und erst wenn alles Kalium in Fünffach-Schwefelkalium umgewandelt ist, fängt Schwefel an, sich abzusetzen. Enthält im Gegentheil die Flüssigkeit überschüssiges Kali, so muss man abwarten, bis sich aller Schwefel gesäuert hat; dann erst fängt das Selen an sich abzusetzen.

Magnus schlägt vor, selenhaltigen Schwefel mit seinem 8fachen Gewicht gepulvertem Braunstein (Mangansuperoxyd) zu vermischen und das Gemenge in einer Retorte zu erhitzen. Dabei bildet sich Schwefelmangan und Schwefligsäuregas, und das Selen sublimirt sich theils als solches, theils oxydirt als selenige Säure. Indessen erhält man es auf diese Weise nicht ganz schwefelfrei. Aus den im Mineralreich vorkommenden Selenmetallen erhält man es auf die Weise, dass man daraus Selensäure bereitet, wie ich bei dieser Säure anführen werde, dass man die Säure mit Kali oder Natron sättigt, das Salz eintrocknet, dasselbe sehr genau mit

einem gleichen Gewicht Salmiak vermischt, (den man auch *vor* Eintrocknung des Salzes zusetzen kann) und das Gemenge erhitzt, wobei das Selen, wie schon oben erwähnt wurde, vom Ammoniak reducirt wird.

Es ist wahrscheinlich, dass man aus den selenhaltigen Bleiglanzen, die bei Fahlun und Åtwidaberg vorkommen, Selen im Grossen würde bereiten können, wenn diese in einem ähnlichen Ofen, wie der in Fahlun zur Bereitung des Schwefels eingerichtete, geröstet würden; dieses müsste aber bei einem so grossen Zutritt von Luft geschehen, dass der Schwefel entweder gänzlich, oder zum grössten Theil verbrannt würde.

Das Selen ist, seinen chemischen Eigenschaften zufolge, einer der interessantesten Körper, und es ist also für die Chemiker von grossem Interesse, sich dasselbe leicht verschaffen zu können; zu deren Bedarf wird es gegenwärtig auf der Wilhelmshütte auf dem Harz aus selenhaltigen Silbererzen *im Grossen* gewonnen, und in Gestalt 3 Zoll langer, und federspuhldicker Cylinder in den Handel gegeben.

Das metallische Selen hat folgende Eigenschaften:

Wenn es nach vorhergegangener Destillation erkaltet, so nimmt es eine spiegelnde Oberfläche von dunkeler, in's Rothbraune fallender Farbe, mit völligem Metallglanz, polirtem Blutstein nicht unähnlich, an. Im Bruch ist es muschlich, glasartig, von bleigrauer Farbe und völlig metallglänzend. Lässt man geschmolzenes Selen sehr langsam erkalten, so wird seine Oberfläche uneben, körnig, bleigrau, und nicht mehr spiegelnd. Der Bruch ist feinkörnig, matt, und die Masse ähnelt ganz einem Bruchstück von metallischem Kobalt. Umschmelzen und geschwindes Abkühlen zerstört dieses Ansehen, und giebt dem Selen die vorhergenannten äusseren Charaktere. Das Selen ist wenig geneigt, krystallinische Form anzunehmen. Wenn es sich aus Wasserstoffselenid-Selenammonium langsam absetzt, so bildet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne metallische Haut, deren obere Seite eben ist und eine hell bleigraue Farbe hat, während die untere dunkelgrau und glimmerartig ist. Beide zeigen unter dem zusammengesetzten Vergrösserungsglase eine krystallinische Textur, die auf der oberen Seite unregelmässig ist, aber auf der unteren Seite kann man

ziemlich deutlich rechtwinkelige, vierseitige, glänzende Flächen unterscheiden, welche wie Seiten von Cuben und Parallelepipeden aussehen. Sogar in der Flüssigkeit selbst schiesst Selen auf den Seiten des Glases an, in dem Grade als sie durch die Einwirkung der Luft zersetzt wird, und die Krystalle bilden eine dendritische Vegetation von prismatischen Krystallen mit zugespitzten Enden, an welchen jedoch keine näher bestimmte Form beobachtet worden ist.

Die Farbe dieses Körpers ist sehr veränderlich. Ich habe angeführt, dass sie auf der schnell abgekühlten Oberfläche dunkel in's Braune spielend ist, und dass die Bruchfläche eine graue Farbe hat. Aus einer verdünnten Auflösung kalt gefällt, entweder durch Zink oder mit schwefliger Säure, ist es zinnoberroth; wird der rothe Niederschlag gekocht, so nimmt er eine schwarze Farbe an, backt zusammen und wird schwerer. Wenn eine verdünnte Auflösung von seleniger Säure in Wasser mit schwefliger Säure, oder mit schwefligsaurem Ammoniak, in einem zur Hälfte angefüllten gläsernen Gefässe gemengt, dem Tageslichte ausgesetzt wird, so bekleidet sich die Oberfläche der Flüssigkeit, durch die reducirende Einwirkung der schwefligen Säure, mit einem glänzenden, dünnen Häutchen, das nach einigen Tagen eine goldgelbe Farbe und vollkommenen Metallglanz erhält. Wird es auf Papier oder Glas gesammelt, so ähnelt es einer blassen Vergoldung, so wie man sie erhalten würde, wenn ein Blatt von unächtem Golde darauf gelegt wäre.

Reibt man Selen zu Pulver, so wird dieses dunkelroth, aber es backt an einigen Stellen leicht zusammen, nimmt vom Reiben des Pistills Politur an, und wird grau, so wie es geschieht, wenn Wismuth und Antimon gepulvert werden. In dünnen Lagen ist das Selen durchsichtig, mit einer schönen und dunkelrubinrothen Farbe. Es wird in der Wärme weich, ist bei +100° halbflüssig und schmilzt bei wenigen Graden darüber gänzlich. Es bleibt während der Abkühlung lange weich, und kann dann, so wie Siegellack, in langen, schmalen, in bedeutendem Grade biegsamen Fäden ausgezogen werden, welche, wenn man sie etwas breit und zugleich etwas dünn auszieht, die Durchsichtigkeit am besten zeigen. Der Faden ist, im zurückgeworfenen Lichte, grau und metallglänzend; im Durchsehen ist er klar und rubinroth.

Giesst man Selen auf ein Spiegelglas aus, von dem es sich nach dem Erkalten leicht ablösen lässt, so besitzt, nach der Beobachtung von Marx, die so gebildete polirte Oberfläche ein Vermögen das Licht zu reflectiren und zu polarisiren, welches das des Schwefels weit übertrifft und dem des Diamants nahe kommt.

Wird Selen bis nahe zum Rothglühen in einem Destillationsapparate erhitzt, so geräth es in's Kochen und verwandelt sich in ein Gas von einer gelben Farbe, die jedoch weniger dunkel, als die des Schwefelgases, aber dunkeler, als die des Chlorgases ist. Das Gas condensirt sich im Halse der Retorte zu schwarzen Tropfen, welche zusammenfliessen, ganz so wie es geschieht, wenn Quecksilber destillirt wird.

Erhitzt man Selen in der offenen Luft, oder in weiten Gefässen, worin das Selengas von der von Aussen eindringenden Luft abgekühlt und condensirt werden kann, so setzt es sich in Form eines zinnoberrothen Pulvers ab, und bildet eine den Schwefelblumen analoge Masse. Noch vor dem Absetzen hat es das Ansehen eines rothen Rauchs, der keinen merklichen Geruch hervorbringt. Der Rettiggeruch stellt sich nicht eher ein, als wenn die Hitze so hoch gestiegen ist, dass eine Oxydation statt findet.

Das Selen leitet nicht die Wärme. Man kann es zwischen den Fingern halten und es einige Linien davon an der Lichtflamme schmelzen, ohne dass man die Hitze empfindet. Es leitet auch die Elektricität nicht. Als ich gegen den Conductor einer Elektrisirmaschine ein Stück Selen, einen Zoll an Länge und von dem Diameter einer Linie, so hielt, dass es den Conductor berührte, so gab dieser ¾ Zoll lange Funken, so oft ein Ableiter mit einer messingenen Kugel gegen den Conductor geführt wurde. Elektrische Schläge wurden durch dasselbe Stück Selen mit einem langen Zischen entladen, und wenn der Schlag stark war, so lief ein Funken über die Oberfläche des Selens und machte die Entladung; aber wenn es irgend einen kürzeren Weg als über die Oberfläche des Selens gab, so nahm der Funke immer diesen kürzeren Weg, auch wenn der Unterschied unbedeutend war; es scheint also die elektrische Entladung dadurch nicht erleichtert zu werden, dass der Schlag über die Oberfläche

des Selens ging, so wie es mit Wasser, Goldpapier u. m. a. geschieht. Dagegen habe ich durch Reiben des Selens keine so deutliche Spuren von Elektricität erregen können, dass dieses zu den idioelektrischen Körpern gerechnet werden könnte. Indessen soll es, nach v. Bonsdorff, durch Reiben in sehr trockner Luft wirklich idioelektrisch werden.

Das Selen ist nicht hart, es wird vom Messer geritzt, ist zerbrechlich wie Glas und leicht zu pulverisiren.

Sein eigenthümliches Gewicht fand ich in mehreren verschiedenen Wägungen = 4,3 bis 4,32; es ist übrigens schwer, das eigenthümliche Gewicht zu bestimmen, weil das Selen inwendig so leicht mit Blasen angefüllt sein kann. Langsames Erkalten und ein körniger Bruch verändert das eigenthümliche Gewicht nicht.

Nach Magnus ist das Selen in concentrirter wasserhaltiger Schwefelsäure mit schön grüner Farbe löslich, und zwar ohne Zersetzung der Säure und ohne Oxydation des Selens. Von Wasser wird es daraus wieder mit rother Farbe niedergeschlagen. Diese Löslichkeit erklärt, warum es bisweilen in der käuflichen Schwefelsäure enthalten ist. Bereitet man mit selenhaltiger Schwefelsäure Chlorwasserstoffsäure, so erhält man eine etwas gelbliche Säure, welche Selen enthält, das sich nach und nach, aber nicht vollständig, in Gestalt eines rothen Pulvers absetzt. Nach Fischer ist Silber ein sehr empfindliches Reagens auf das in solcher Auflösung enthaltene Selen, indem es von der geringsten Spur Selen auf der Oberfläche geschwärzt wird. Das Selen löst sich auch in Salpetersäure auf; dabei aber oxydirt es sich, wie ich weiter unten näher angeben werde.

Das Atom des Selens wiegt 494,583 und wird durch Se ausgedrückt; in den Fällen, wo es als Basenbilder in eine Verbindung eingeht, wird es mit einem - über dem Radical bezeichnet, z. B. Selenkalium $= \bar{K}$.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff. Das Selen hat eine schwache Verwandtschaft zum Sauerstoff. Wird es in der Luft erhitzt, ohne von einem brennenden Körper getroffen zu werden, so verfliegt es, ohne sich zu oxydiren, aber wird es von der Flamme getroffen, so giebt es der äusseren Kante der Flamme eine schöne, rein azurblaue Farbe, und das Selen verfliegt mit einem starken Ret-

tiggeruch, welcher, wenn er sehr concentrirt ist, zugleich etwas vom Geruche verdorbener Kohlrüben hat. Der riechende Stoff ist ein gasförmiges Oxyd des Selens. In Sauerstoffgas kann Selen angezündet werden und bildet dann die selenige Säure.

1. Selenoxyd. Wenn das Selen in einem mit atmosphärischer Luft angefüllten Kolben erhitzt wird, so wird es zum Theil oxydirt, ohne jedoch zu brennen, und die in dem Kolben befindliche Luft erhält einen starken Rettiggeruch. Wird diese Luft mit etwas Wasser gewaschen, so erhält dieses den Geruch des Gases, mit der Eigenschaft, auf Lackmuspapier schwach sauer zu reagiren, und vom Schwefelwasserstoffgas mit gelber Farbe niedergeschlagen zu werden. Diese letzteren Eigenschaften rühren jedoch von einem Antheil seleniger Säure her; denn wenn das Gas in der Flasche mit neuen Portionen Wassers geschüttelt wird, so erhalten sie seinen Geruch, ohne weder zu reagiren, noch von Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen zu werden. Das Selenoxydgas ist übrigens bloss in geringem Grade in Wasser auflöslich und giebt diesem gar keinen Geschmack. Wenn man Schwefelselen in Königswasser auflöst, so dass die Salpetersäure noch vor beendigter Auflösung zersetzt wird, so entwickelt sich dieses Gas, während die selenige Säure vom Schwefel reducirt wird; die Flüssigkeit füllt sich mit einer rothen Trübung von reducirtem Selen, und es entwickelt sich der Rettiggeruch. Werden selenige Säure und Selen zusammengemischt und erhitzt, so erhält man ebenfalls eine Portion von diesem Gase; aber das Meiste wird unverändert sublimirt. Ich habe nicht versucht, beide zugleich durch eine glühende Röhre streichen zu lassen, wobei vermuthlich die Zersetzung vollständiger erfolgen würde.

Das Selenoxyd, gasförmig durch Auflösungen von ätzenden Alkalien geleitet, ertheilt diesen Rettiggeruch; aber es wird von diesen nicht in grösserer Menge, als von Wasser absorbirt, und verändert nicht die Pflanzenfarben. Es gehört mithin zur Klasse der Suboxyde.

2. Selenige Säure. Erhitzt man Selen in einem mit Sauerstoffgas angefüllten Gefäss, so verfliegt es, ohne sich zu entzünden, und das Sauerstoffgas nimmt Rettiggeruch an, eben so wie es geschieht, wenn der Versuch in atmosphä-

rischer Luft gemacht wird. Erhitzt man aber Selen in einer kleinen gläsernen Kugel, z. B. vom Durchmesser eines Zolls, durch welche man einen Strom Sauerstoffgas langsam gehen lässt, so entzündet es sich im Augenblick, wo es in's Kochen geräth, und brennt mit einer wenig leuchtenden, an der Basis weissen, aber an den Kanten und an der Spitze bläulich grünen Flamme, wobei selenige Säure gebildet und sublimirt wird. Das Selen verbrennt dabei ohne Rückstand. Das überschüssig zugeführte Gas erhält jedoch auch bei dieser Gelegenheit einen Rettiggeruch.

Uebergiesst man Selen mit Salpetersäure und erwärmt das Gemenge, so löst sich das Selen mit ziemlicher Lebhaftigkeit auf; aber in der Kälte wirken sie wenig auf einander. Das Selen backt während der Auflösung zusammen. War es gepulvert, so schmilzt es gegen das Ende der Operation, wenn die Flüssigkeit in concentrirtem Zustande gekocht wird, zu einem schwarzen Tropfen, welcher durch die Gasentbindung an der Oberfläche der Flüssigkeit gehalten wird.

Lässt man die gesättigte saure Flüssigkeit langsam erkalten, so schiessen darin grosse prismatische Krystalle an, die der Länge nach gestreift sind und dem Salpeter ähneln. Diese sind wasserhaltige selenige Säure.

Wird Selen in Königswasser aufgelöst, so geht die Auflösung geschwinder, aber man erhält dieselbe Säure; auf diese Art kann man also keine höhere Oxydationsstufe des Selens erhalten. Auch wenn selenige Säure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd versetzt wird, erfolgt keine höhere Oxydationsstufe, sondern es entwickelt sich Sauerstoffgas, und man erhält schwefelsaures und selenigsaures Manganoxydul. Dampft man die saure Auflösung von seleniger Säure in einer Retorte ab, so verfliegt zuerst die Salpetersäure mit dem Chlor und die selenige Säure bleibt, in Form einer weissen Salzmasse, die sich bei fortwährendem Erhitzen zu sublimiren anfängt, in der Retorte zurück. Sie schmilzt dabei nicht, sondern sie schrumpft nur da ein wenig zusammen, wo sie von der Hitze getroffen wird, und verwandelt sich darauf in Gas. Ich habe die Temperatur nicht bestimmen können, wobei dieses statt findet; aber es geschieht bei einer Hitze von einigen Graden unter der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure destillirt; wenn sie daher beide

auf einmal erhitzt werden, so wird die selenige Säure zuerst sublimirt, und noch vor Beendigung dieser Sublimation fängt die Schwefelsäure an sich zu verflüchtigen. Das Gas der selenigen Säure ist dunkelgelb, etwas blasser als das Gas des Selens, und kann dem Ansehen nach nicht vom Chlorgase unterschieden werden.

Das Selenigsäuregas condensirt sich auf kälteren Theilen des Apparats, in langen, vierseitigen Nadeln, die in einer Retortenkugel von einiger Grösse bis zu der Länge von einigen Zollen erhalten werden können. Wird die Stelle des Apparats, wo sich die Säure condensirt, in einer ziemlich starken Hitze erhalten, so legt sich die Säure als eine dichte, halbgeschmolzene und halbdurchsichtige Rinde an. Sie ist nun wasserfreie selenige Säure.

Gleich nach dem Herausnehmen aus dem Apparate hat die selenige Säure ein besonderes trockenes Ansehen und einen eigenen Glanz. Lässt man sie an der offenen Luft *stehen*, so erhält die Oberfläche der Krystalle ein mattes Ansehen, und sie hängen sich an einander, ohne jedoch feucht zu werden. Dieses scheint davon herzurühren, dass die Säure sich mit Wasser aus der Luft zu wasserhaltiger Säure verbindet, ganz so wie es mit geschmolzener Borsäure gegeschieht. Es ist sogar schwer, eine Portion seleniger Säure so schnell zu wägen, dass sie nicht während dieser Operation eine hinreichende Menge Wassers angezogen hätte, um das Resultat unrichtig zu machen. Erhitzt man nachher die Säure, so entweicht das Wasser noch lange vor dem Sublimiren der Säure. Die selenige Säure hat einen rein sauren Geschmack, der ein brennendes Gefühl auf der Zunge zurücklässt. Die gasförmige Säure hat den allgemeinen, stechenden Geruch der Säuren, ohne dabei etwas Eigenthümliches zu besitzen, welches sie vor anderen auszeichnet. Sie ist in Wasser leicht auflöslich, und wird beinahe in allen Protionen vom siedendheissen Wasser aufgelöst. Eine gesättigte, kochendheisse Auflösung von seleniger Säure in Wasser, schiesst beim schnellen Abkühlen in kleinen Körnern an. Bei einer weniger schnellen Abkühlung bildet sie streifige Prismen von wasserhaltiger seleniger Säure. Während eines allmäligen Eintrocknens, giebt sie eine Menge sternförmiger Figuren aus concentrischen Strahlen.

Die selenige Säure wird ebenfalls leicht und in grosser Menge vom Alkohol aufgelöst. Destillirt man eine concentrirte Auflösung von seleniger Säure in Alkohol, so wird ein wenig Selen reducirt, und das Destillat besitzt einen deutlichen Aethergeruch, der zwischen dem von gewöhnlichem Aether und Salpeter-Aether liegt, obgleich es in meinen Versuchen so wenig davon enthielt, dass sich bei der Sättigung des Destillats mit Chlorcalcium kein Aether abscheiden liess. Es blieb selenige Säure in fester Form in der Retorte zurück. Versetzt man die Auflösung von seleniger Säure in Alkohol mit Schwefelsäure und destillirt das Gemenge, so geht Spiritus über, welcher einen flüchtigen Stoff von einem ganz unerträglichen Geruch aufgelöst enthält. Es reducirt sich dabei ein bedeutender Theil von Selen. Der widrige Geruch des Destillats hat mich verhindert, diess näher zu untersuchen. Es wird ohnediess nicht in jeder Operation in gleicher Menge hervorgebracht.

Die selenige Säure wird sowohl auf nassem, als auf trockenem Wege sehr leicht reducirt. Mischt man eine Auflösung von seleniger Säure mit Chlorwasserstoffsäure, so wird sie nicht davon verändert, und es bildet sich kein Chlor. Setzt man in die Auflösung ein Stück Zink oder polirtes Eisen, so erhält dieses augenblicklich eine Kupferfarbe, und Selen wird allmälig in rothen, braunen oder schwarzgrauen Flocken niedergeschlagen, je nachdem der Niederschlag in höheren oder niedrigeren Wärmegraden geschah. Wird die flüssige selenige Säure mit Schwefelsäure vermischt, und legt man in diese Auflösung ein Stück Zink, so geschieht die Fällung nur sehr langsam, und der Niederschlag enthält etwas Schwefel. Hält die Flüssigkeit Arsenik aufgelöst, so wird das Selen äusserst langsam gefällt. Das auf Eisen niedergeschlagene Selen lässt, wenn es destillirt wird, gewöhnlich eine Portion Seleneisen zurück. Nach Fischer wird das Selen durch Silber und durch alle Metalle, welche das Silber fällen, niedergeschlagen. Diess geschieht aber nur mit der selenigen Säure, und nicht mit der Selensäure.

Die beste Methode, Selen aus seleniger Säure oder selenigsauren Salzen niederzuschlagen, ist, die Flüssigkeit mit Säure zu versetzen und nachher schwefligsaures Ammoniak zuzusetzen. Es entsteht dabei eine Portion freie schweflige

Säure, durch welche das Selen nach einer Weile reducirt zu werden anfängt. Die Flüssigkeit ist anfangs klar, fängt dann an gelb zu werden, trübt sich, wird darauf zinnoberroth, und setzt nach 12 Stunden rothe Flocken ab. Das Selen wird jedoch in der Kälte nicht völlig ausgefällt; um es so vollständig wie möglich zu fällen, muss man die Flüssigkeit kochen, und zwar muss dieses Kochen noch eine halbe Stunde lang fortgesetzt werden, während von Zeit zu Zeit schwefligsaures Ammoniak zugesetzt wird. Der während des Kochens sich bildende Niederschlag ist dunkelgrau, beinahe schwarz.

Befindet sich in der Flüssigkeit, die mit schwefliger Säure niedergeschlagen werden soll, Salpetersäure, so erhält man zwar einen Niederschlag, aber das Meiste bleibt in der Auflösung zurück, bis dass die Salpetersäure von der schwefligen Säure zersetzt worden ist. In einem solchen Falle ist es am besten, die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure zu versetzen und behutsam abzudampfen, damit die Salpetersäure zersetzt und verflüchtigt wird, und das trockene Salz aufgelöst und die Fällung mit schwefliger Säure vorgenommen werden kann.

Ich habe schon angeführt, dass wenn selenige Säure mit Kali gesättigt, das Salz mit Salmiak vermischt und erhitzt wird, sich selenigsaures Ammoniak bildet, welches von der Hitze zersetzt wird und Selen zurücklässt. Man verliert aber bei dieser Operation immer ein wenig Selen, welches als Säure mit der überdestillirten Flüssigkeit übergeht; und es geschieht bisweilen, dass die in der Retorte befindliche obere Salzschicht unzersetzte selenige Säure enthält, so dass die Auflösung dieser Salzmasse beim Kochen mit schwefligsaurem Gas gefällt wird. Ich habe bei dieser Reduction immer bemerkt, dass sich eine selenhaltige Gasart bildet, die in der Vorlage von der Luft zersetzt wird, und Selen sowohl auf der Oberfläche der Flüssigkeit, als auf der inwendigen Seite des Glases absetzt. Vermuthlich ist es Selenwasserstoff. Die Quantität ist auf jeden Fall sehr gering. Enthält das auf diese Weise zur Reduction bestimmte Salz Arsenik, so findet sich etwas davon mit dem Selen verbunden, und die während der Reduction sich entwickelnden Gase haben einen starken Knoblauchgeruch.

Die selenige Säure besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Sauerstoff, S̈e, ihr At. wiegt 694,583, und sie enthält, in 100 Th. 71,21 Selen und 28,79 Sauerstoff, oder 100 Th. Selen sind mit 40,43 Th. Sauerstoff verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist 14,395.

Die selenige Säure ist eine ziemlich starke Säure. Sie trennt das Silberoxyd von der Salpetersäure, und das Bleioxyd sowohl von der Salpetersäure als aus der Auflösung des Chlorbleis. Sie scheidet zufolge ihrer geringeren Flüchtigkeit sowohl Chlorwasserstoffsäure, als Salpetersäure von stärkeren Basen; aber sie muss dagegen, zufolge ihrer eigenen Flüchtigkeit, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure, der Arseniksäure und der Borsäure weichen. Im Allgemeinen scheint sie in der Verwandtschaft der Arseniksäure nahe zu kommen, oder vielleicht dieser etwas nachzustehen.

3. Selensäure. Diese Säure ist 1827 von Mitscherlich entdeckt worden. Bei meinen Untersuchungen über das Selen hatte ich nur die vorhergehende Säure gefunden, welcher ich den Namen Selensäure gegeben hatte; es ist daher wichtig zu bemerken, dass Alles was bis 1827 Selensäure genannt wurde, ohne Ausnahme selenige Säure ist.

Die Selensäure bildet sich nur auf trocknem Wege, indem man Selen oder ein Selenmetall, z. B. Selenblei, oder auch selenigsaures Kali oder Natron mit Salpeter verbrennt. Das Selen muss hierbei vollkommen frei von Schwefel sein, weil Selensäure und Schwefelsäure, so wie ihre Salze, nicht von einander geschieden werden können. Man vermischt sehr genau 1 Th. Selen mit 3 Th. Salpeter, und lässt das Gemenge nach und nach in kleinen Antheilen in einem erhitzten Tiegel verpuffen. Die zurückbleibende Masse, welche selensaures Kali enthält, wird in Wasser aufgelöst, und die Auflösung so lange mit salpetersaurem Bleioxyd vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Auch kann man selenigsaures Kali in selensaures verwandeln, wenn man zur Auflösung des Salzes noch eben so viel kaustisches Kali hinzufügt, als es schon enthält, und in die Auflösung bis zur vollkommnen Sättigung Chlorgas einleitet; man erhält dann ein Gemenge vom Chlorkalium und selensaurem Kali, welches mit einer warmen Auflösung von Chlorblei gefällt wird. Das niedergefallene selensaure Bleioxyd wird gut ausgewaschen, darauf in Wasser vertheilt, und durch das Gemenge

Schwefelwasserstoffgas geleitet. Indem sich Schwefelblei bildet, wird die Selensäure abgeschieden und löst sich im Wasser auf. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffgases gekocht, und die Säure alsdann durch Abdampfen concentrirt. Wenn bei diesem Einkochen die Temperatur der Säure bis auf +280° gestiegen ist, hat sie den höchsten Grad von Concentration erlangt, den sie ohne Zersetzung erlangen kann. Setzt man das Abdampfen noch weiter fort, so steigt die Temperatur bis auf +290°, und alsdann verwandelt sich die Säure sehr rasch in selenige Säure und in Sauerstoffgas.

Bei dem obigen höchsten Concentrationsgrad ist das spec. Gewicht der Selensäure 2,60. Es kann bis zu 2,625 gebracht werden, aber alsdann enthält sie viel selenige Säure. Sie besitzt die Consistenz der Schwefelsäure, ist farblos, sauer und ätzend wie diese. Mit Wasser erhitzt sie sich eben so stark wie die Schwefelsäure, und aus der Luft zieht sie *allmälig* Feuchtigkeit an. Im wasserfreien Zustand ist sie *nicht* bekannt, bei 2,6 spec. Gewicht enthält sie ungefähr 16 Procent Wasser; die wasserhaltige Säure dürfte nur 12,4 Procent enthalten. Zink und Eisen werden von dieser Säure unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Mit Hülfe der Wärme löst sie Kupfer und selbst Gold auf, indem sie dabei partiell zu seleniger Säure reducirt wird; Platin aber löst sie nicht auf. Mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, zersetzt sie sich, es werden Chlor und selenige Säure frei, und es bildet sich eine Art Königswasser, welches sowohl Gold als Platin auflöst. Dagegen wird sie weder von schwefliger Säure noch von Schwefelwasserstoff zersetzt. Um daraus das Selen vermittelst schwefliger Säure zu fällen, muss man sie zuerst so lange mit Chlorwasserstoffsäure kochen, bis sich kein Chlor mehr entwickelt, und alsdann die schweflige Säure hinzufügen.

Die Selensäure besteht aus 1 Atom Selen und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{Se}$, ihr Atom wiegt 794,583; sie enthält in 100 Theilen 62,24 Selen und 37,76 Sauerstoff, oder 100 Theile Selen sind darin mit 60,66 Sauerstoff verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist 12,59 oder ⅓ von ihrem Sauerstoffgehalt. In der Verwandtschaft zu den Basen steht die Selensäure der Schwefelsäure etwas nach, so dass z. B.

selensaure Baryterde grossentheils, jedoch nicht vollständig, von der Schwefelsäure zersetzt werden kann. Ihre Verbindungen mit den Basen sind, hinsichtlich der Krystallform, der Farbe, überhaupt der äusseren Charaktere, den entsprechenden schwefelsauren Salzen so ähnlich, dass sie nur durch die Eigenschaft der selensauren Salze, mit glühender Kohle zu detoniren, und beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure Chlor zu entwickeln, von einander zu unterscheiden sind. Um Selensäure und Schwefelsäure, wenn sie zusammen vorkommen, von einander zu trennen, sättigt man das Gemenge mit Kali, vermischt das eingetrocknete Salz mit Salmiak, und erhitzt das Gemenge; die Selensäure wird alsdann vom Ammoniak zersetzt, und zu Selen reducirt.

Hat man Selen und Schwefel quantitativ von einander zu trennen, so verwandelt man sie, je nach Umständen, mit Salpeter oder mit Chlor in Säuren, fällt mit Chlorbarium, wäscht den aus schwefelsaurem und selensaurem Baryt bestehenden Niederschlag gut aus, glüht ihn, wägt ihn, und erhitzt ihn dann in einer Glaskugel über der Spirituslampe in einem Strom von Wasserstoffgas (Th. I. Taf. II. Fig. 13.) so lange als noch Wasser gebildet wird. Die selensaure Baryterde wird vom Wasserstoffgas so leicht zu Selenbarium reducirt, dass nicht selten die Masse Feuer zu fangen und im Wasserstoffgas zu verbrennen scheint, dadurch dass sich dieses mit dem Sauerstoff des Salzes verbindet, während der schwefelsaure Baryt nicht zersetzt wird. Nachdem man die Masse in dem Wasserstoffgasstrom hat erkalten lassen, lässt sich das Selenbarium mit Leichtigkeit in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, die man kurz zuvor durch Kochen von atmosphärischer Luft befreit haben muss, auflösen. Die schwefelsaure Baryterde bleibt ungelöst; durch Vergleichung ihres Gewichts mit dem des Gemenges vor der Reduction, findet man auch das der selensauren Baryterde.

Selenwasserstoffsäure. (Wasserstoffselenid.) Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen und die Masse mit Wasser übergossen, so wird sie ohne alle Gasentwickelung zur dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst; sie ist eine Auflösung von Selenkalium in Wasser. Mischt man die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure, so schlägt sich eine Portion Selen nieder, und die Flüssigkeit erhält einen Geruch nach Schwe-

felwasserstoff; aber es entsteht kein Aufbrausen, wenn die Auflösung nicht stark concentrirt ist.

Wird Selenkalium, anstatt in Wasser gelegt zu werden, in einem Destillationsapparate mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, so schwillt die Masse auf und färbt sich roth; es scheidet sich viel Selen in lockeren Flocken ab, und es entwickelt sich Selenwasserstoffgas. Dieses wird auch erhalten, wenn Seleneisen in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Fängt man dieses Gas über gekochtem Wasser auf, so wird es davon nach und nach völlig aufgelöst. Das Wasser erhält davon keine Farbe; aber nach einer Weile zeigt sich darin eine geringe röthliche Trübung, die von einer Portion Selen herzurühren scheint, welches die im Wasser enthaltene Luft, die das Selenwasserstoffgas zersetzte, aus diesem ausgeschieden hat. Das mit Selenwasserstoffgas gesättigte Wasser schmeckt hepatisch, röthet das Lackmuspapier und färbt die Haut rothbraun, und der dadurch entstandene Flekken kann nicht weggewaschen werden. An der Luft wird es allmälig von oben an trübe, färbt sich roth und setzt Selen in leichten Flocken ab. Salpetersäure, in geringer Menge zugesetzt, zersetzt den Selenwasserstoff nicht, und das Wasser behielt, in meinen Versuchen, noch 12 Stunden, nachdem diese Säure zugesetzt war, die Eigenschaft, Metallsalze niederzuschlagen. Das Selenwasserstoffgas dunstet nicht so leicht vom Wasser ab, wie Schwefelwasserstoff; daher kommt es, dass das Wasser einen weit unbedeutendern Geruch von Selenwasserstoffgas, als von Schwefelwasserstoffgas, erhält. Ein mit der Hälfte seines Volums Selenwasserstoffgas imprägnirtes Wasser riecht sehr schwach. Ich habe übrigens nicht bestimmt, bis zu welchem Grade dieses Gas in Wasser auflöslich ist; aber aus dem schon Angeführten scheint zu folgen, dass das Wasser mehr davon aufnimmt, als vom Schwefelwasserstoffgase.

Alle Metallsalze, auch die von Zink und Eisen, wenn sie neutral sind, werden von einer Auflösung von Selenwasserstoff in Wasser niedergeschlagen. Die Niederschläge sind im Allgemeinen schwarz oder dunkelbraun, und nehmen metallischen Glanz an, wenn sie mit einem polirten Blutstein gestrichen werden. Hiervon machen jedoch die Niederschläge

von Zink, Mangan und Cerium Ausnahmen; diese sind fleischroth.

Das Selenwasserstoffgas wird durch die gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Wassers leichter, als Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Trifft es einen feuchten Körper, so wird es sogleich von seinem Wasser absorbirt und giebt, nach wenigen Augenblicken, eine zinnoberrothe Farbe, indem der Wasserstoff von der Luft oxydirt wird. Das bei dieser Gelegenheit abgesetzte Selen dringt in poröse, besonders organische Stoffe dergestalt ein, dass es nicht mechanisch abgeschieden werden kann. Ein Stück nasses Papier wird von der rothen Farbe durchdrungen; diese Farbe dringt in ein nasses Stück Holz etwas hinein, und es fand sich, dass sogar ein Stück von einer dünnen Kautschukröhre, die bei der Bereitung von Selenwasserstoffgas angewandt wurde, nach beendigtem Versuche durch die ganze Masse roth geworden war.

Das Selenwasserstoffgas besitzt vollkommen den Geruch des Schwefelwasserstoffgases. Es ist gefährlich einzuathmen, und selbst wenn man nur unbedeutend seinen Geruch empfunden hat, bekommt man bald Trockenheit der Schleimhaut der Nase und rothe Augen. Bei Versuchen mit diesem Gase muss man daher das Einathmen selbst der kleinsten Mengen davon zu vermeiden suchen. Auf die Luftröhre und die Organe des Athemholens bringt dieses Gas sehr heftige Wirkungen hervor, die, wie es scheint, leicht gefährlich werden können. Seine Wirkung auf die Nase ist zuerst ein Geruch, dem des Schwefelwasserstoffgases vollkommen ähnlich; aber kaum hat man Zeit gehabt, diesen zu empfinden, so verbreitet sich ein peinliches, stechendes und zusammenziehendes Gefühl über alle Stellen der inneren Haut der Nase, die vom Gas getroffen sind. Dieses Gefühl gleicht sehr demjenigen, welches von Fluorkieselgas hervorgebracht wird; aber es ist unendlich heftiger. Die Augen werden augenblicklich roth; das Geruchsvermögen ist gänzlich verschwunden; und bei meinem ersten Versuche, den Geruch dieses Gases kennen zu lernen, hatte ich, als eine Gasblase, vielleicht nicht grösser als eine Erbse, in eines der Nasenlöcher gelangt war, für mehrere Stunden so gänzlich den Geruch verloren, dass ich ohne das geringste Gefühl das stärkste Ammoniak unter

die Nase halten konnte. Der Geruch kam nach 5 bis 6 Stunden wieder, aber ein sehr heftiger und beschwerlicher Schnupfen hielt 14 Tage lang an.

Der Selenwasserstoff verbindet sich mit den alkalischen Selenmetallen, nämlich mit Selenkalium, Selenammonium etc. wir nennen ihn in dieser Beziehung **Wasserstoffselenid** und die damit gebildeten Salze **Selensalze**. Die Auflösungen dieser Salze in Wasser sind farblos; sie röthen sich aber an der Luft, indem der Wasserstoff der Säure oxydirt, und ein Selenmetall mit doppeltem Selengehalt gebildet wird, ganz so, wie es bei den Schwefelsalzen der Fall ist.

Der Selenwasserstoff besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Wasserstoff, $\bar{H}$, sein Atom wiegt 507,06, und er enthält in 100 Theilen 97,56 Selen und 2,44 Wasserstoff.

Schwefelselen. Selen kann in allen Verhältnissen mit Schwefel verbunden werden. Ein geringer Zusatz von Schwefel, z. B. 1 Procent, macht es leichtflüssiger, röther von Farbe und durchsichtig. So lange das Gemische heiss ist, erscheint es undurchsichtig, schwarz und wenig flüssig. Im Abkühlen bildet es, so wie der Schwefel, eine dünnere Flüssigkeit; es wird dabei dunkelroth und durchsichtig, und erhält sich so nach der Abkühlung. Wird dagegen ein Theil Selen mit 100 Theilen Schwefel gemischt, so verbinden sie sich vollkommen, und der Schwefel erhält eine schmutzig orangegelbe Farbe. Kleinere Quantitäten Schwefel, die dem Schwefelselen beigemengt werden, vermindern seine Durchsichtigkeit nach der Abkühlung nicht, aber sie geben ihm eine blassere Farbe. Es wird undurchsichtig von vielem zugesetzten Schwefel.

Die einzige mir bekannte Methode, eine bestimmte Verbindung zwischen Schwefel und Selen zu erhalten, ist, eine Auflösung von seleniger Säure mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen. Das so dargestellte Schwefelselen könnte **Selensulfid** genannt werden. Die Flüssigkeit trübt sich und erhält eine schöne citrongelbe Farbe; aber das Schwefelselen setzt sich sehr langsam ab. Wird ein wenig Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, so schlägt es sich leichter nieder, und wenn das Gemenge erwärmt wird, sammelt sich der Niederschlag zu einem feuerrothen, elastisch zusammenhängenden Körper. Das auf diese Art erhaltene Schwefel-

selen schmilzt sehr leicht. In der Siedhitze backen einzelne Stücke davon zusammen, ohne jedoch flüssig zu werden, und bei einigen Graden darüber kommt es in Fluss. Bei einer noch höheren Temperatur kocht es und destillirt über. Nach der Abkühlung ist es dann gelblichroth, durchsichtig, nicht unähnlich geschmolzenem Auripigment.

Das Schwefelselen wird von Salpetersäure nur langsam, aber leicht von Königswasser zersetzt. Der unaufgelöste Schwefel hat hier und da röthliche Flecken, und behält das Selen sehr lange zurück; aber sobald er in der concentrirten, sauren Flüssigkeit schmilzt, und nach der Abkühlung eine gelbe Farbe annimmt, so ist er von Selen frei.

Das Schwefelselen wird von ätzenden, feuerfesten Alkalien aufgelöst; die alkalischen Wasserstoffsulfid-Schwefelmetalle lösen dasselbe nur mit Hülfe längeren Kochens, und unter theilweiser Zersetzung desselben auf; denn es bleibt dabei Selen ungelöst zurück. Das Schwefelselen besitzt zu den Schwefelbasen wenig Verwandtschaft. Die alkalischen Schwefelbasen zersetzen dasselbe, indem sie freies Selen abscheiden und sich mit dem Schwefel in eine höhere Schwefelungsstufe verwandeln. Nur diejenigen Schwefelbasen, deren Radicale keine höhere Schwefelungsstufen haben, können Schwefelselensalze bilden, wenn man das Sauerstoffselensalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Wird Schwefelselen in offenem Feuer erhitzt und angezündet, so riecht es zuerst nach schwefliger Säure, und zu diesem Geruch mischt sich nachher ein Rettiggeruch, der zuletzt vorwaltend wird. Ist nur eine geringe Menge Sauerstoff da, so entwickelt sich eine nach Rettig riechende schweflige Säure, und es wird Selen sublimirt.

Das Schwefelselen ist in der Zusammensetzung mit der selenigen Säure proportional. Es besteht aus 1 Atom Selen und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{S}e$, sein Atom wiegt 896,913, und es enthält in 100 Th. 55,14 Selen und 44,86 Schwefel, d. h. 100 Theile Selen nehmen darin 81,35 Schwefel auf. Ob sich das Selen mit dem Schwefel in anderen bestimmten Proportionen verbinden kann, ist noch unbekannt; ein der Selensäure entsprechendes Schwefelselen scheint nicht zu bestehen.

Phosphorselen. Lässt man Selen auf schmelzenden Phosphor fallen, so wird es aufgelöst, und die Auflösung

senkt sich im Phosphor als rothe Streifen nieder; es kann Phosphorselen in allen Verhältnissen vom schmelzenden Phosphor aufgelöst werden. Wird der Phosphor mit Selen gesättigt, so erhält man eine leichflüssige Verbindung, die nach der Abkühlung eine dunkle, in's Braune schillernde Farbe, vielen Glanz und glasigen, polirten Bruch hat. Hielt das Gemische überschüssigen Phosphor, so kann ein im Maximum mit Selen verbundener Phosphor davon überdestilliren, und dieser geht dann in rothen, nicht metallischen, halbdurchsichtigen Tropfen über. Abgekühlt ist die Masse braungelb von Farbe und im Bruch krystallinisch.

Digerirt man Phosphorselen mit Wasser, so wird eine geringe Menge Phosphor oxydirt, und das Wasser enthält Selenwasserstoff, riecht schwach hepatisch, trübt sich in der Luft und setzt Selen ab. Wird die Verbindung mit einer Lauge von ätzendem Kali gekocht, so löst sie sich auf, und die Auflösung enthält phosphorsaures Kali und Selenkalium. In Berührung mit der Luft, setzt die Flüssigkeit Selen ab, gerade so, wie es mit Selenkalium allein geschieht.

Chlorselen. Wenn Selen in eine an einer Glasröhre ausgeblasene gläserne Kugel gelegt wird, wodurch man Chlorgas leitet, so nimmt das Selen das Gas auf, wobei es sich erhitzt und zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt. Indem man ferner Chlor hineinleitet, verwandelt es sich zu einer festen, weissen Masse, die Selensuperchlorür ist, und aus 1 Atom Selen und 2 Doppelatomen Chlor besteht, $Se\,Cl^2$. Erhitzt man dieses, so schrumpft es, ohne zu schmelzen, zusammen, und verwandelt sich darauf in ein gelbes, dem selenigsauren Gase völlig ähnliches Gas, und wird nachher auf kälteren Theilen des Apparats, in Form von kleinen, feinen Krystallen, condensirt. Wenn während einer fortgesetzten Sublimation sich mehr absetzt und die Masse warm wird, so bildet sie eine halbgeschmolzene, weisse Masse, die während der Abkühlung Risse bekömmt. Sie löst sich mit Entwickelung von Wärme, und bisweilen mit einem kleinen Aufbrausen, in Wasser auf, wobei ich zu finden glaubte, dass sich ein permanentes Gas entwickelt; jedoch fand diess immer nur in so geringer Menge statt, dass ich nichts über die Natur dieser kleinen Luftblasen habe bestimmen können. Die

Auflösung in Wasser ist klar, farblos, ohne Geruch und scharf sauer.

Wird das trockene Chlorselen mit mehr Selen versetzt, so erhält es sogleich eine gelbe Farbe auf der Stelle, wo sich beide berühren, und beim Erwärmen verbinden sie sich zu einer dunkelgelben, durchscheinenden Flüssigkeit, welche destillirt werden kann, aber die viel weniger flüchtig als die feste Verbindung ist. Sie sinkt im Wasser unter und erhält sich darin eine Weile flüssig; sie wird jedoch endlich zersetzt, es wird selenige Säure und Chlorwasserstoffsäure im Wasser aufgelöst, und Selen bleibt zurück, indem es die Form der eingelegten Masse behält. Es ist jedoch schwer, die Säure vom zurückbleibenden Selen zu trennen; immer wenn ich diesen Rückstand zerrührt, sogar mit kochendem Wasser gewaschen und ihn mit dem Filtrum getrocknet hatte, wurde dieses von der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure ganz mürbe.

Bei einem Versuche, das Chlorselen ganz mit Selen zu sättigen, bis dass es in der Wärme nichts mehr auflöste, fand ich, dass es noch 3mal so viel Selen aufzunehmen fähig ist, als es vorher enthält, was eine Verbindung aus gleichen Atomen beider Körper wäre.

Bromselen. Es bildet sich, wenn man Selen in kleinen Antheilen auf Brom fallen lässt. Die Vereinigung geschieht mit Heftigkeit und Wärme-Entwickelung. Nach dem Erkalten ist die Masse fest, orangefarben und in Wasser löslich.

Selenkohlenstoff. Ich habe nicht zu untersuchen Gelegenheit gehabt, ob Selen und Kohlenstoff mit einander verbunden werden können; aber aus einigen Erscheinungen, die sich zeigten, wenn eine Verbindung von Selen mit Cyankalium mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, bin ich veranlasst zu glauben, dass eine solche Verbindung wirklich statt findet, in welchem Fall sie mit dem Schwefelkohstoff analog sein dürfte.

Selenmetalle. Das Selen verbindet sich als elektronegativer Körper mit den Metallen, die gegen dasselbe elektropositiv sind, wobei es mit den meisten eine ähnliche Feuer-Erscheinung wie der Schwefel hervorbringt, obgleich sie an Intensität etwas schwächer ist. Dass nicht immer Feuer entsteht, rührt bei dem Selen, eben so wie bei dem Schwe-

fel, davon her, dass mehrere Metalle, und öfters diejenigen, welche die stärkste Feuer-Erscheinung hervorbringen müssten, eine so hohe Temperatur zur Verbindung erfordern, dass das Selen abdestillirt, ehe das Gemenge die Hitze erhalten hat, welche nöthig ist, wenn die Verbindung in einem oder einigen wenigen Augenblicken vor sich gehen soll. Dieses ist z. B. mit Eisen nnd Zink der Fall.

Die Selenmetalle haben beinahe dieselben äusseren Kennzeichen wie die Schwefelmetalle. Die meisten derselben haben ein metallisches Ansehen, schmelzen leichter als die Metalle selbst, und wenn sie in offenem Feuer stark erhitzt werden, verbrennt das Selen nur langsam mit schwacher azurblauer Flamme und Rettiggeruch. Es ist schwerer, das Selen durch Röstung zu vertreiben, als den Schwefel, was offenbar von der weit geringeren Brennbarkeit des Selens herrührt. Die Selenmetalle werden von Salpetersäure, obgleich etwas langsamer, wie das Selen allein, aufgelöst; einige, z. B. Selenquecksilber, werden nur sehr langsam davon oxydirt.

Die Verbindungen des Selens mit den Metallen geschehen sehr deutlich in bestimmten Verhältnissen, wobei Selen mit dem Schwefel gleichen Schritt zu gehen scheint. So kann z. B. Kupfer mit Selen in zwei Verhältnissen verbunden werden. Die eine Verbindung wird gebildet, wenn schwefelsaures Kupferoxyd mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird; und die andere, wenn man diesen Niederschlag destillirt, wobei die Hälfte des Selens übergeht und eine Verbindung zurücklässt, welche, so wie ich beim Kupfer erwähnen werde, ebenfalls fossil gefunden wird, ganz so wie es sich unter gleichen Umständen mit Schwefel und Kupfer verhält. Die beste Methode, die Selenmetalle in ihren bestimmten Verbindungsstufen zu erhalten, ist ohne Zweifel, ihre Auflösungen mit Selenwasserstoffgas niederzuschlagen oder neutrale selenigsaure oder selensaure Salze in *einem* Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen. Dann erst folgt das Verfahren, sie mit überschüssigem Selen zu mischen und den Ueberschuss durch Destilliren zu entfernen.

Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit dem Selen werden im Allgemeinen Selenmetalle oder Selenbasen genannt; die der elektronegativen Metalle aber sind

Säuren und bekommen den Namen Selenide. Die letzteren verbinden sich mit ersteren, und bilden damit eine besondere Klasse von Salzen, die Selensalze.

1. Selenkalium. Dasjenige Selenkalium, welches die eigentliche Selenbase bildet, ist noch nicht direct hervorgebracht worden, ungeachtet es ganz leicht entsteht, wenn man selenigsaures oder selensaures Kali in Glühhitze mit Kohle oder Wasserstoffgas reducirt. Die bis jetzt dargestellten Verbindungen sind alle höhere Selenstufen gewesen. Dasselbe gilt für alle die folgenden Selen-Verbindungen.

Wird Selen mit Kalium zusammengeschmolzen, so verbinden sich beide unter Feuerentwickelung, wobei ein kleiner Theil der Verbindung sublimirt wird. Das Selenkalium bildet einen geflossenen, stahlgrauen, metallischen Regulus, der sich leicht vom Glase trennen lässt und im Bruch krystallinisch ist. Dieser Regulus wird ohne Gasentwickelung und ohne Rückstand in Wasser aufgelöst, und die Auflösung ist dunkelroth, klarem Porterbier nicht unähnlich. Säuren entbinden daraus Selenwasserstoffgas und schlagen Selen nieder.

Wird Selen mit einem Ueberschuss von Kalium gemischt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die Masse wird von dem in Gasform verwandelten Ueberschuss des Kaliums herausgeworfen. Wasser löst die Verbindung unter Entwickelung von Wasserstoffgas auf; aber die Auflösung hat auch jetzt eine rothe, obgleich mehr in's Weinrothe schillernde Farbe.

Selen hat dieselbe Eigenschaft wie der Schwefel, sich mit den Radikalen der stärkeren Salzbasen zu eigenen Arten von Hepar zu verbinden; und diese Verbindungen sind an Geruch und Geschmack den Verbindungen des Schwefels mit den nämlichen Körpern in dem Grade ähnlich, dass wenn ihre rothe oder dunkelbraune Farbe nicht einen leicht zu bemerkenden Unterschied machte, man sie, dem Geruch und Geschmacke nach, für Schwefelverbindungen würde ansehen können.

Wenn Selen in Pulverform mit einer concentrirten Lauge von kaustischem Kali gekocht wird, so löst es sich allmälig auf, und man erhält die Flüssigkeit von so dunkelbrauner Farbe, dass sie undurchsichtig ist. Sie hat einen völlig

hepatischen Geschmack, dem von Schwefelleber ganz ähnlich. Säuren schlagen daraus Selen nieder. Bei dieser Gelegenheit wird ein Theil des Kali's von Selen reducirt, auf dessen Kosten selenige Säure erzeugt wird; aber es scheint hier nicht, wie beim Schwefel, eine unterselenige Säure zu entstehen. Das reducirte Kalium bildet Selenkalium, es ist aber nicht untersucht, in wie vielen Verhältnissen das Selen dabei vom Kalium aufgenommen werden kann.

Wird Selen in einem gläsernen Gefässe mit kaustischem Kali zusammengeschmolzen, so verbindet es sich sehr leicht damit, und das Selen wird durch Glühen nicht verflüchtigt. Die Verbindung ist an der Oberfläche dunkelbraun; aber die gegen das Glas liegende Seite hat eine zinnoberrothe Farbe. Die Verbindung besteht aus einer Mischung von selenigsaurem Kali mit Selenkalium, in welcher 2 Theile Kali reducirt und 1 Theil in selenigsaures Kali verwandelt worden ist. Das Selenkalium wird in Wasser leicht aufgelöst, und zieht nur langsam aus der Luft Feuchtigkeit an.

Mischt man Selenpulver mit gepulvertem kohlensauren Kali und erhitzt das Gemenge in einem Gasentwickelungsapparate, so wird die Kohlensäure ausgetrieben, es entsteht Selenkalium mit selenigsaurem Kali gemischt, und man erhält eine schwarze, angeschwollene, poröse Masse, die bei angehendem Glühen noch nicht schmilzt. Die abgekühlte Masse giebt ein braunes Pulver. Mit einer geringen Menge Wasser übergossen, wird sie mit einer dunkelbraunen Bierfarbe aufgelöst. Von mehr zugesetztem Wasser wird ein Theil des Selens in zinnoberrothen Flocken niedergeschlagen, und die Flüssigkeit enthält eine niedrigere Stufe des Selenkaliums und bekömmt eine hellere Farbe. Hat man einen Ueberschuss von Selen genommen, so braust das Alkali nicht mehr mit Säuren auf. Ist das Alkali vorwaltend, so erhält sich das Selen in der Auflösung, wenn Wasser zugesetzt wird.

Die Verbindungen des Selens mit Natrium sind gar nicht untersucht.

2. *Selenammonium.* Kaustisches Ammoniak nimmt Selen eben so wenig wie Schwefel auf, und dieses geschieht weder wenn das Metall mit Ammoniakgas behandelt wird, noch wenn man es mit flüssigem ätzenden Ammoniak ver-

setzt. Aber wird Selencalcium mit Salmiak gemischt und das Gemenge destillirt, so geht in die Vorlage eine rothe Flüssigkeit über, die stark hepatisch schmeckt, sich, ohne getrübt zu werden, mit Wasser mischen lässt, und die, in offener Luft sich selbst überlassen, Ammoniak ausdunstet und reducirtes Selen von einer dunkelbleigrauen Farbe zurücklässt. Wird dieses Selenammonium mit vielem Wasser verdünnt und der Luft ausgesetzt, so wird es nach einer Weile trübe und ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden blassroth. Es dauert lange, ehe sich das Selen völlig absetzt.

3. *Selencalcium.* Wenn Selen mit reiner kaustischer Kalkerde vermischt und das Gemenge beinahe bis zum angehenden Glühen erhitzt wird, so verbinden sich diese beiden Körper, und man erhält eine schwarze oder dunkelbraune, zusammengesinterte Masse, die nach der Abkühlung weder Geschmack noch Geruch hat, und in Wasser unauflöslich ist. Gepulvert hat sie eine dunkelbraune Farbe, und Säuren scheiden daraus Selen in angeschwollenen, rothen Flocken ab, zum Beweis, dass sie nicht bloss ein mechanisches Gemenge von Kalk mit Selen gewesen ist. Diese Verbindung ist höchstes Selencalcium, mit selenigsaurer Kalkerde gemischt. Säuren entbinden daraus kein Selenwasserstoffgas, weil dieses von der frei werdenden selenigen Säure zersetzt wird.

Erhitzt man diese Verbindung bis zum Glühen, so giebt sie Selen ab, und man erhält das niedrigste Selencalcium von hell rothbrauner Farbe. Es bildet durch Reiben ein fleischrothes Pulver, und ist übrigens eben so unauflöslich und geschmacklos, wie das im Maximum mit Selen verbundene Calcium. Mischt man eine Auflösung von Chlorcalcium mit einer Auflösung von Selenkalium, so erhält man einen fleischrothen Niederschlag, der dieselbe Verbindung ist.

Ich habe krystallisirtes Selencalcium erhalten, als eine Auflösung von Kalkerde in Selenwasserstoffsäure in einem unvollkommen zugepfropften Glase von der Luft allmälig zersetzt wurde. Die Flüssigkeit verlor ihre Farbe und es setzte sich Selencalcium an der Oberfläche ab. An die Seiten des Glases setzten sich kleine dunkelbraune, undurchsichtige Krystalle, die, so weit ich es wegen der geringen Grösse derselben bemerken konnte, aus vierseitigen Prismen, mit

quer abgeschnittenen Enden, bestanden. Die meisten hatten sich je 3 und 3 zusammengesetzt, mit einer Neigung gegen einander von 120°; bei einigen hatten sich sternförmige Figuren aus 4 und 5 Strahlen gebildet. Die Flüssigkeit enthielt noch aufgelöste Kalkerde.

4. *Selenaluminium.* Es entsteht durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle unter Feuer-Erscheinung. Es ist schwarz, pulverig, und nimmt durch Reiben dunkeln Metallglanz an. An der Luft riecht es beständig nach Selenwasserstoff, und in Wasser geworfen, entwickelt es dieses Gas mit Heftigkeit.

5. *Selenberyllium.* Es entsteht wie das vorhergehende, ebenfalls unter lebhafter Feuer-Erscheinung. Es bildet eine geschmolzene, spröde, im Bruche graue und krystallinische Masse. In Wasser ist es, wiewohl schwierig, ohne Zersetzung auflöslich, aber das Beryllium fängt bald an sich zu oxydiren, und die Auflösung wird roth und trübe, indem sich ein Gemenge von Selen und Beryllerde niederschlägt.

6. *Selenyttrium.* Es bildet sich unter schwacher Feuerentwickelung, wenn Yttrium mit schmelzendem Selen zusammengebracht wird. Es ist schwarz, zersetzt nicht das Wasser und löst sich nicht darin auf. Mit verdünnten Säuren entwickelt es Selenwasserstoff.

7. *Die Salze von Baryt-, Strontian-, Talk-, Thonerde und den übrigen Erden,* geben mit Selenkalium unauflösliche, fleischrothe Niederschläge, aus welchen Säuren Selen abscheiden. Die mit Baryt- und Strontianerde behalten Selen im Glühen zurück. Von den übrigen kann es durch Destillation verjagt werden.

Die auflöslichen Selenbasen werden von der Luft zersetzt, das elektropositive Metall oxydirt sich zu Alkali oder zu Erde, und das Alkali bleibt rein oder zum Theil kohlensauer in der Flüssigkeit zurück, indem das Selen sich ausscheidet. Stand die Auflösung ruhig, so bildet das Selen auf der Oberfläche eine graue, glänzende Haut, auf deren nach unten gekehrter Seite das Selen krystallinisch erscheint. Ein selenigsaures Salz scheint nicht dabei zu entstehen. In hohen und schmalen Gefässen setzt sich das reducirte Selen in Dendriten über der Flüssigkeit auf der dem Lichte zugekehrten Seite ab.

Verbindungen des Selens mit fetten Körpern. Das Selen hat endlich auch die Eigenschaft mit dem Schwefel gemein, in geschmolzenem Wachs und fetten Oelen aufgelöst zu werden; aber es wird nicht von den flüchtigen Oelen aufgenommen. Eine Auflösung von Selen in Baumöl ist im durchscheinenden Lichte gelb, aber im zurückfallenden ist sie bleichroth und hat ein unklares Ansehn. Bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft hat sie die Consistenz einer Salbe, und verliert beim Erstarren ihre rothe Farbe; diese kommt aber wieder, wenn sie geschmolzen wird. Die Verbindung hat keinen hepatischen Geruch, und das Selen hat bei dieser Auflösung keinen Theil des Oels zersetzt.

Das Dasein eines Körpers, welcher so nahe an der Gränze zwischen den metallischen und nichtmetallischen brennbaren Körpern liegt, ist in der That eine interessante Erscheinung. Während er mehrere der für die Metalle angenommenen charakteristischen Eigenschaften, wie z. B. den Glanz, besitzt, fehlen ihm andere eben so wesentliche, z. B. die Eigenschaft die Elektricität und die Wärme zu leiten; und in der That sollte man jetzt, da es keine bestimmte Gränze mehr zwischen den chemischen Eigenschaften dieser Klassen giebt, auch wohl erwarten können, dass keine solche in ihren äusseren Charakteren zu finden sein möchten. Wir haben gesehen, dass von allen Körpern Selen am meisten dem Schwefel und zunächst diesem dem Tellur ähnlich ist, so dass es, seinen Eigenschaften nach, gerade zwischen beiden liegt.

Es sind diese die Eigenschaften, welche bestimmen sollen, zu welcher Klasse von Körpern Selen gezählt werden muss, ob es unter die Metalle, oder mit Schwefel und Phosphor in die Klasse der brennbaren einfachen Körper, d. h. der Metalloïde, aufgenommen werden soll. Es kann gleichgültig sein, zu welchen es gestellt werde, da die Gränze nicht mehr scharf ist, und Selen so viel von den Eigenschaften beider hat, dass es mit gleichem Rechte zu der einen und zu der andern dieser Klassen gerechnet werden kann. Die Eigenschaften, welche man vorher als Hauptcharaktere der Metalle ansah, waren der Glanz und das specifische Gewicht. Von diesen hat das letztere aufgehört, ein auszeichnendes Kennzeichen zu sein, nachdem wir Metalle er-

halten haben, die auf dem Wasser schwimmen. Der Glanz bleibt also allein übrig, und ich würde glauben, dass, wenn Schwefel, Phosphor und Kohle Metallglanz hätten, man kein Bedenken tragen würde, sie unter die Metalle zu zählen. Da Selen diesen, und im allgemeinen metallisches Ansehen in einem ausgezeichneten Grade hat, und auf jeden Fall zu einer dieser Klassen gezählt werden muss, so glaube ich, dass es vorzugsweise unter den elektronegativen Metallen aufgeführt werden kann, wo es einen Uebergang von Schwefel und Phosphor zu Arsenik ausmacht, und also die Reihe anfängt.

2. Tellur (*Tellurium*).

Das Tellur ist eines der am seltensten vorkommenden Metalle. Es wurde zuerst in einigen siebenbürgischen Golderzen gefunden, worin es mit Gold und Silber, zuweilen auch mit Kupfer und Blei verbunden ist; auch kam es daselbst, wiewohl am seltensten, gediegen vor. Nur hier und da fand man auch in andern Ländern Spuren davon, wie z. B. in Norwegen, in Verbindung mit Wismuth und Selen, so wie angeblich in Conecticut in Nordamerika, und die siebenbürgischen Gruben waren fast als alleiniger Fundort zu betrachten. Neuerlich hat man es nun in reichlicherer Menge zu Schemnitz in Ungarn, und in der Silbergrube Sadovinski im Altaï gefunden, am ersteren Orte in Verbindung mit Wismuth, am letzteren in Verbindung mit Silber und Blei.

Das Tellur ist 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt worden. Seiner eignen Entscheidung misstrauend, sandte derselbe eine Probe des neuen Metalls an Bergman, um zu erfahren, ob es Antimon sei oder nicht. Bergman fand, dass es kein Antimon war, aber die geringe Menge der ihm gesandten Probe verhinderte ihn, die Eigenschaften dieses Metalles näher zu bestimmen. Diess geschah erst 16 Jahre später durch Klaproth bei Untersuchung jener Golderze; er bestimmte die charakteristischen Kennzeichen des neuen Metalles und nannte dasselbe Tellurium.

Das gediegene Tellur, welches nach Klaproth aus 92,50 proc. Tellur, 0,25 Gold und 7,25 Eisen besteht, ist zu selten, als dass man es sich zur Darstellung von Tellur verschaffen könnte. In den anderen Tellurerzen ist das Tellur

mit Gold, Silber, Blei, Wismuth, Antimon, und etwas Kupfer und Selen verbunden. Je nach der Zusammensezzung dieser natürlichen Verbindungen hat man zur Abscheidung des Tellurs verschiedene Wege einzuschlagen.

Aus den Erzen von Nagyag in Siebenbürgen, welche Tellurgold in Verbindung mit Tellurblei, Tellursilber, Schwefelantimon, Schwefelblei etc. enthalten, ist die Darstellung des reinen Metalls am schwierigsten. Unter diesen Erzen ist das sogenannte Blättererz noch am leichtesten in einiger Menge zu bekommen; es enthält ein Gemenge oder eine chemische Verbindung von Schwefelblei und Schwefelantimon mit Tellurgold, von denen das letztere 20 proc., und der reine Tellurgehalt 13 proc. ausmacht. Das Erz wird sehr fein gepulvert und so lange mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, als sich noch Schwefelwasserstoffgas entwickelt. Hierbei werden Schwefelblei und Schwefelantimon aufgelöst, und das Tellurgold bleibt zurück. Dieses wird mit frischer Chlorwasserstoffsäure gut ausgezogen, darauf mit saurem, und zuletzt mit kochendheissem reinem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird mit Salpetersäure behandelt, welche das Tellur auflöst und das Gold zurücklässt. Diese Auflösung wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und das Tellur auf die, weiter unten ausführlicher angegebene Weise durch schweflige Säure niedergeschlagen. Berthier, welcher diese Methode angiebt, schlägt noch eine andere vor, die besonders bei silberhaltigem Erz vorzuziehen ist. Das Erz wird zu Pulver gerieben, mit dem 8- bis 9fachen Gewicht Salpeter und dem 20fachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natron genau gemengt, und das Gemenge in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird in ein eisernes Gefäss ausgegossen, zu Pulver gerieben, mit noch 1 Th. Erz und 8 bis 9 Th. Salpeter gemengt, wiederum geschmolzen und ausgegossen. Die Masse wird abermals zerrieben, nochmals mit 1 Th. Erz und 9 Th. Salpeter gemengt und bei ziemlich starkem Feuer geschmolzen, worauf man sie im Tiegel erkalten lässt. Die Wiederholungen bei dieser Operation haben zum Endzweck, eine zu rasche Detonation durch den Salpeter, wodurch Verlust entstehen könnte, zu verhindern. — Der Tiegel wird nun zerschlagen. Auf seinem Boden findet man einen Regulus,

gulus, der aus Gold, Silber, Blei und Antimon besteht, und wenig oder kein Tellur enthält. Dieser Regulus wird darum nicht weggeworfen. Die übrige Salzmasse besteht nun aus tellursaurem, schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, gemengt mit antimonsaurem Bleioxyd, welches beim Auflösen der Salzmasse in Wasser ungelöst bleibt. Aus der Auflösung erhält man das Tellur auf die Weise, dass man sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von der etwa sich abscheidenden Kieselsäure abfiltrirt, und das Tellur dann anf blankes Eisen niederschlägt. Enthält diese Auflösung viel freie Säure, wird die Fällung durch Wärme unterstützt, und war das Eisen rein, so erhält man, nach Berthier's Angabe, ein vollkommen eisenfreies Tellur. Ob alles Tellur ausgefällt sei, findet man, wenn eine Probe der Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff nicht mehr braun wird.

Aus dem Schemnitzer Tellurwismuth erhält man das Tellur am leichtesten rein. Das Erz wird zu Pulver gerieben und von eingemengter Gangart durch Waschen befreit. Alsdann wird es mit einem gleichen Gewicht kohlensaurem Kali oder Natron gemengt und mit Oel zu einem steifen Teig angemacht, den man in einen, mit einem ziemlich gut schliessenden Deckel versehenen Tiegel legt. Darin wird die Masse anfänglich ganz gelinde erhitzt. So lange das durch Zersezzung des Oels entwickelte Gas zwischen dem Deckel herausbrennt, wird die Hitze nicht verstärkt, weil die Masse sonst leicht übersteigt und verloren geht. Nachdem das Gas zu brennen aufgehört hat, wird die Masse bis zum vollen Weissglühen erhitzt; alsdann lässt man sie erkalten, aber mit aufliegendem Deckel, so dass die Luft nicht zutreten kann. Die erkaltete Masse wird zu Pulver gerieben, in ein trokkenes Filtrum gelegt, und darin mit ausgekochtem und in einem verschlossenen Gefässe erkalteten Wasser übergossen. Mit solchem Wasser wird nachher das Filtrum beständig voll erhalten, und zwar am besten durch Anbringung einer Waschflasche (Siehe im letzten Th. diesen Artikel); das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, als noch die durchgehende Flüssigkeit gefärbt ist. Bei dieser Operation ist Tellurkalium entstanden, indem das Kalium von der Kohle reducirt worden ist und dem Wismuth das Tellur entzogen hat. Beim Auswaschen mit Wasser löst sich das Tellurkalium mit wein-

rother Farbe auf, und das Wismuth, mit Kohle vom Oel gemengt, bleibt auf dem Filtrum. Das Wismuth ist dabei so tellurfrei geworden, dass es sich nicht der Mühe lohnt, es einer neuen Behandlung zu unterwerfen. Durch Einwirkung der Luft schlägt sich eine geringe Menge Tellur nieder, die durch Anwendung der Waschflasche höchst unbedeutend wird. Die durchgelaufene Flüssigkeit wird an der Oberfläche allmälig zersetzt, indem sich das Kalium zu Kali oxydirt und das Tellur sich abscheidet. Dabei oxydirt sich kein Theil des Tellurs, wie diess bei Schwefel und Selen der Fall ist. Diese Ausfällung des Tellurs kann durch Einblasen von Luft in die Flüssigkeit beschleunigt werden, was sich vermittelst des Blasebalgs vom Glasblasetisch leicht bewerkstelligen lässt. Nach ½ Stunde ist dann die Ausfällung beendigt. Für sich kann die Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden zur vollständigen Fällung nöthig haben. Dabei wird sie zuletzt schön grün beim Durchsehen, was davon kommt, dass das zuletzt niederfallende, höchst fein vertheilte Metall die Flüssigkeit im Durchsehen blau macht, und diese dadurch, weil sie durch einen Gehalt von Schwefelkalium und Selenkalium gelb gefärbt ist, grün erscheint. Beim Filtriren geht die grüne Flüssigkeit gelb hindurch. Das niedergefallene Tellur ist frei von Selen und Schwefel, welche bei der Oxydation der Flüssigkeit an der Luft, in Verbindung mit dem Alkali als Unterschwefelsäure und selenige Säure, aufgelöst bleiben. Das niedergefallene Tellur ist ein schweres, feines, graues Metallpulver, und enthält nicht selten Calcium, Mangan, Eisen und Gold. Durch Kochen mit zuerst saurem und hernach kochendheissem Wasser wird es vom Calcium befreit. Von den andern Metallen muss es durch Destillation gereinigt werden.

Aus Tellursilber kann das Tellur nicht auf diese Weise ausgezogen werden. Im Kleinen ist es am sichersten und leichtesten, das grob gepulverte Tellursilber in einem Strom von Chlorgas zu erhitzen. Diess geschieht am besten in einer Glasröhre, an welcher man dicht aneinander zwei Kugeln ausgeblasen hat, von welchen die eine zur Aufnahme des Tellursilbers, die andere zur Aufnahme des sich davon verflüchtigenden Chlortellurs bestimmt ist. Wenn das Chlorsilber klar und durchsichtig, und ohne ungelösten Rückstand fliesst,

ist die Operation beendigt. Beim Erkalten erstarrt das Chlortellur. Man schneidet die Röhre zwischen beiden Kugeln ab und löst dann das Chlortellur, weil es von blossem Wasser zersetzt wird, in einer etwas verdünnten Chlorwasserstoffsäure auf, worauf man diese Auflösung mit schwefligsaurem Alkali fällt.

Wahrscheinlich würde man da, wo dieses Tellurerz auf Silber zu gute gemacht wird, durch blosse Röstung in einer passenden Vorrichtung, mit dem Silber zugleich tellurige Säure erhalten und diese dann reduciren können. Auch kann man das Tellursilber in Salpetersäure auflösen, die Auflösung zur Trockne verdunsten, durch Schmelzen die Salpetersäure austreiben, und den Rückstand mit kohlensaurem Kali schmelzen. Das Salz wird dann in Wasser aufgelöst, mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt, von etwa niedergefallner Kieselsäure abfiltrirt, und die Lösung mit schwefligsaurem Alkali gefällt.

Diese letztere Fällungsmethode ist ein sehr wesentlicher Theil bei der Darstellung des Tellurs; sie ist zuerst von Magnus angegeben worden. Sie erfordert ihre Vorsichtsmaassregeln, nämlich: 1) muss die Flüssigkeit einen so grossen Säure-Ueberschuss enthalten, dass beim Zumischen des schwefligsauren Alkali's kein weisser Niederschlag entsteht, indem dieser nicht reducirt wird. 2) Darf die Flüssigkeit keine Salpetersäure enthalten; im entgegengesetzten Falle entsteht zwar anfangs ein Niederschlag, nach einer Weile aber fängt er wieder an aufgelöst zu werden, die Flüssigkeit färbt sich rothgelb, und steigt nicht selten über, in Folge einer raschen Entwickelung von Stickoxydgas. Enthält daher die Flüssigkeit Salpetersäure, so ist sie im Wasserbad abzudampfen, bis von der Chlorwasserstoffsäure alle Salpetersäure zersetzt ist, worauf sie wieder mit so viel Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, als zur Auflösung des Rückstandes erforderlich ist; alsdann wird sie mit schwefliger Säure gefällt. 3) Die Auflösung muss concentrirt sein. Verdünnte Auflösungen werden zwar auch gefällt, aber langsam und unvollständig; vor der Fällung müssen sie daher durch Abdampfen concentrirt werden. Eine Lösung, die im verdünnten Zustand beim Kochen mit schwefligsaurem Alkali keinen Niederschlag giebt, giebt nach einen bemerkenswerthen Nie-

derschlag, wenn sie auf ein geringes Volumen abdampft und mit schwefligsaurem Alkali vermischt wird.

Oefters entsteht der Niederschlag nicht augenblicklich. In der Kälte wird die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken zuerst braun, dann dunkel und undurchsichtig. In der Wärme dagegen wird sie im Augenblick, noch ehe sich dass Metall sichtbar abzuscheiden anfängt, schön durchscheinend blau. Um sich zu versichern, dass alles Tellur niedergeschlagen sei, muss die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt, und wenn aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, noch mehr schwefligsaures Alkali zugesetzt werden, mit der Vorsicht, dass kein Ueberkochen entstehe. Wenn die bis nahe zum Kochen erhitzte Flüssigkeit klar bleibt und den Geruch nach schwefliger Säure noch behält, ist das Tellur ausgefällt. Es wird nun auf das Filtrum genommen, indem man dieses beständig voll zu erhalten sucht, bis alles Tellur darauf ist, worauf man sogleich die Waschflasche anbringt. Denn läuft die Flüssigkeit ab, und wird das von der sauren Mutterlauge durchdrungene Tellur von der Luft getroffen, so fängt es, durch Mitwirkung der Luft, sogleich an von der Säure aufgelöst zu werden. Die durchgelaufene Flüssigkeit muss stets auf ein geringes Volumen eingedampft und mit schwefligsaurem Alkali von Neuem auf einen Tellurgehalt geprüft werden. Auch kann man, nach Auskochung der schwefligen Säure, Schwefelwasserstoffgas einleiten; dann aber werden auch andere Metalle gefällt, die mit dem Tellur in der Flüssigkeit aufgelöst sein konnten.

Das so gefällte Tellur ist ein schwarzgraues, flockiges und sehr voluminöses Pulver, welches beim Trocknen sehr stark einschrumpft, und welches sich, zufolge der Feinheit seiner Vertheilung, während des Trocknens so viel oxydirt, dass es nachher beim Zusammenschmelzen wohl zusammenbackt, aber nicht eher flüssig wird, als bei einer so hohen Temperatur, dass sich das Metall von der alsdann ebenfalls flüssig gewordenen, die Metallkörner umgebenden tellurigen Säure scheiden kann. Die Menge derselben ist übrigens sehr gering, und das Metall fliesst recht gut zusammen, wenn man es in Wasserstoffgas schmilzt.

Die Fällung mit schwefliger Säure darf nicht als eine Reinigungsmethode betrachtet werden, sie ist nur eine Re-

ductionsmethode. Mit dem Tellur wird auch Selen gefällt, wenn solches vorhanden ist, und ausserdem findet man in dem Niederschlag kleine Mengen von Gold, Kupfer, Wismuth und sogar Eisen, welche die schweflige Säure, wenn sie allein sind, nicht reducirt, deren Fällung aber durch die Gegenwart des Tellurs bedingt wird. Vom Selen kann das Tellur durch Zusammenschmelzen mit Kali und Kohle, Ausziehung des Tellurkaliums, und Fällung des Tellurs durch Einwirkung der Luft befreit werden. Von den übrigen aber muss es nachher durch Destillation gereinigt werden, weil sie ihm gern in die alkalische Lösung mitfolgen.

Das Tellur ist indessen so wenig flüchtig, dass es sich nicht aus einer Porzellanretorte in einem gewöhnlichen kleinen, gut ziehenden chemischen Ofen destilliren lässt. Diese Destillation wird darum auf folgende Weise bewerkstelligt: Das Tellur wird in geschmolznen Stücken in ein kleines, längliches Porzellangefäss gelegt und dieses in eine Porzellanröhre eingeschoben, (S. Art. Röhren im letzten Th.). Dieses Gefäss darf nur so viel Tellur enthalten, dass es beim Schmelzen nicht überlaufen kann. Es wird mitten in die Röhre gestellt, und durch diese alsdann, während sie in einem passenden Ofen bis zum starken Rothglühen erhitzt wird, ein Strom von Wasserstoffgas geleitet. In diesem dampft nun das Tellur ab und condensirt sich nachher wieder in dem ausserhalb des Ofens befindlichen kälteren Theil der Röhre. Diese hat man etwas geneigt gelegt, so dass das condensirte geschmolzene Tellur etwas abfliessen kann. Das Wasserstoffgas lässt man bis nach völliger Erkaltung des Apparats hindurchstreichen. Das Gefäss nimmt man zuerst heraus. Man findet darauf einen kleinen Regulus von Tellurmetallen, am gewöhnlichsten von Gold und Kupfer. Von Eisen und Mangan sind nur Spuren darin; wäre das Wismuth vorher nicht völlig abgeschieden gewesen, so würde man auch dieses darunter finden.

Das Tellur findet sich in der Röhre theils als grösserer zusammengeflossner Klumpen, theils in kleinen Tropfen, oder auch in feinen glänzenden Krystallnadeln, an der Stelle, wo sich das Wasserstoffgas mit dem Tellurgas mengte, so wie auch an dem Punkt, wo sich das letztere zu condensiren anfing. Diese Nadeln sind spitz, platt, elastisch und glän-

zend; eine bestimmte Krystallform lässt sich aber nicht daran erkennen. Das Tellur wird vermittelst eines passenden Instruments abgelöst, und in einer Glaskugel in einem Strom von Wasserstoffgas umgeschmolzen, worin man es so langsam als möglich erkalten lässt, um es von dem schönsten Ansehen zu bekommen.

Im Zustande vollkommener Reinheit ist das Tellur silberweiss und sehr glänzend. Es hat grosse Neigung zu krystallisiren. Auf der Oberfläche des im Wasserstoffgase langsam erstarrten Metalles sieht man federartige, rechtwinklig zusammengefügte Vegetationen, ganz so wie auf Silber und solchen Körpern, deren Krystalle zum regulären System gehören, mit welcher Form aber die durch Zerschlagen des Regulus entstehenden Spaltungsflächen nicht übereinstimmen. Lässt man Tellur in einer kleinen Glasretorte auf einer Sandkapelle schmelzen und mit dem Ofen und der Kapelle erkalten, so lassen sich öfters aus dem zerschlagenen Regulus bestimmbare Krystallstücke ausbrechen. Aber so viel ich weiss, ist seine Form noch nicht bestimmt worden. — Das Tellur ist spröde und leicht zu pulvern. Es ist ein schlechterer Leiter der Elektricität als Antimon und Wismuth, aber ein besserer als Schwefelkies und Mangansuperoxyd. Klaproth fand sein specifisches Gewicht 6,115, Magnus 6,1379. Ich habe es bei ungleichen Theilen selbst von einem und demselben Regulus variirend gefunden, was darin seinen Grund hat, dass sich das Metall im Augenblick des Erstarrens stark zusammenzieht, und dass wenn die Oberfläche so weit erstarrt ist, dass sie den atmosphärischen Druck trägt, gerade wie beim Selen, grössere und kleinere Höhlungen in der Masse entstehen. Bei einer Menge von Wägungen bekam ich niemals dasselbe specifische Gewicht; aber durch eine sorgfältige Wahl von Stücken, die nachher im Innern blasenfrei befunden wurden, fand ich sein spec. Gewicht zwischen 6,2324 und 6,2578. Die Mittelzahl von fünf Versuchen ist 6,2455, wiewohl zu vermuthen ist, dass das höchste das richtigste sei. Es ist sehr schwer das Tellur in Pulverform zu wägen, denn es stösst, ganz so wie Schwefelblumen, das Wasser von sich ab, und vieles bleibt auf der Oberfläche des Wassers schwimmend und steigt an dem Rande des Gefässes hinauf.

Das Tellur besitzt ungefähr die Schmelzbarkeit vom Antimon; bei höherer Temperatur geräth es ins Kochen und kann überdestillirt werden. Sein Gas besitzt, nach **Magnus**, einen besonderen, von dem des Selenoxyds verschiedenen Geruch. Erhitzt man das Tellur beim Zutritt der Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit einer lebhaft blauen, an dem Rande grünlichen Flamme, und einem dicken weissen Rauch, welcher, wenn das Tellur rein ist, einen schwachen, säuerlichen Geruch hat, dagegen aber nach faulem Rettig riecht, wenn das Tellur Selen enthält. Diess ist so gewöhnlich der Fall, dass **Klaproth** diesen Geruch für ein charakteristisches Kennzeichen des Tellurs hielt. Das Tellur ist ohne Oxydation in Schwefelsäure auflöslich, — eine Art der Auflöslichkeit, wodurch, mit Ausnahme des Sauerstoffs, die basenbildenden Körper charakterisirt sind. Vermischt man pulverförmiges Tellur mit concentrirter Schwefelsäure, so wird ein Theil aufgelöst, und die Säure nimmt eine schöne Purpurfarbe an. Durch Wasser wird es wieder in metallischer Form niedergeschlagen. Bei erhöhter Temperatur löst es sich unter Oxydation und Entwickelung von schwefliger Säure auf; die Auflösung ist alsdann farblos und enthält schwefelsaure tellurige Säure. Auch von Salpetersäure wird das Tellur oxydirt und aufgelöst.

Das Tellur bildet, nebst dem Sauerstoff, Schwefel und Selen, die säure- und basenbildenden Körper, *Corpora amphigenia*, und ist von diesem Gesichtspunkt aus in chemischer Hinsicht von grosser Merkwürdigkeit. Wird es mit einer Auflösung von Kalihydrat gekocht, die so concentrirt ist, dass sie beim Erkalten krystallisirt, so erhält man eine schön purpurrothe Flüssigkeit, die sowohl beim Erkalten als beim Verdünnen ihre Farbe verliert. Diese Erscheinung beruht darauf, dass sich in der Flüssigkeit bei einer höheren Temperatur tellurigsaures Kali und Tellurkalium bilden, ganz analog wie bei der Auflösung des Schwefels in Alkali; da aber die Verwandtschaften des Tellurs sehr schwach sind, so haben diese Verbindungen keinen Bestand mehr, wenn die Temperatur erniedrigt oder die Flüssigkeit verdünnt wird, sondern es reducirt das Kalium die tellurige Säure und das Tellur fällt wieder heraus. Ganz dasselbe findet statt, wenn man das Tellur in inniger Vermengung mit kohlensaurem Kali erhitzt; es wird die Kohlensäure aus dem Alkali ausgetrie-

ben und dasselbe in tellurigsaures Salz und in Tellurbasis verwandelt; giesst man aber Wasser auf die Salzmasse, so oxydirt sich das alkalische Metall, das Tellur wird abgeschieden und die Auflösung enthält kaustisches Alkali.

Das Atomgewicht des Tellurs ist 802,120. Sein Atom wird durch Te ausgedrückt, und in den Verbindungen, in welchen es als Basenbilder enthalten ist, kann es mit + bezeichnet werden, z. B. $\overset{+}{K}$, Tellurkalium.

Verbindungen des Tellurs mit Sauerstoff. Man kannte lange Zeit nur eine einzige Oxydationsstufe, die tellurige Säure, die von den Chemikern allgemein Telluroxyd genannt wird, welchen Namen ich aber, auf den Grund einer von mir kürzlich angestellten ausführlichen Untersuchung der Eigenschaften dieses Metalles, mit dem von telluriger Säure vertauscht habe. Es war natürlich beim Tellur einen niedrigeren Oxydationsgrad, entsprechend den niedrigsten Oxyden von Molybdän und Vanadin, zu erwarten; bis jetzt aber wollte es nicht glücken, denselben hervorzubringen. Das Tellur hat zwei bekannte Oxydationsstufen, beide Säuren, nämlich die tellurige Säure und die Tellursäure.

Tellurige Säure. Sie bildet sich durch Oxydation des Metalles in der Luft bei höherer Temperatur, ferner durch Auflösung desselben in Salpetersäure, und endlich durch Zersetzung des Chlortellurs mit Wasser. Wird gepulvertes Tellur mit reiner Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht übergossen, so löst es sich darin mit Heftigkeit auf, und wenn man nach den ersten 5 Minuten die klare Flüssigkeit in Wasser giesst, so schlägt dieses tellurige Säure in weissen Flocken nieder; sie sind wasserhaltige tellurige Säure. Man sieht sie auch sich bilden, wenn die Säure mit Tellur gesättigt zu werden anfängt. Lässt aber die Auflösung der tellurigen Säure einige Stunden lang stehen, oder wird die Auflösung ¼ Stunde lang durch Wärme unterstützt, so scheidet sich das Aufgelöste in Krystallkörnern ab, die das noch Unaufgelöste so umkleiden, dass es nicht mehr von der Säure berührt wird. Die saure Flüssigkeit wird nun nicht mehr von Wasser gefällt, sie enthält nur noch sehr wenig tellurige Säure aufgelöst, und die Salpetersäure kann bei einer, $+100^{\circ}$ nicht übersteigenden Temperatur, vollkommen davon abgeraucht werden. War das Tellur vorher fein gepulvert, und

wird die Masse bei der Auflösung oft umgerührt, so kann das Tellur zuletzt vollständig oxydirt werden, was unter entgegengesetzten Umständen nicht möglich ist. Die körnig abgesetzte Masse ist tellurige Säure in einer anderen isomerischen Modification, als die ist, welche von Wasser aus der Salpetersäure gefällt wird. Ich werde die körnige die [a]Modification, und die durch Wasser gefällte die [b]Modification nennen.

Die [a]tellurige Säure bildet eine feinkörnige krystallinische Masse, worin man, wenn sie sich langsam gebildet hat, mit dem Microscop octaëdrische Krystalle entdecken kann. Man erhält sie so gross, dass sich ihre Form mit blossen Augen unterscheiden lässt, wenn eine kochendheisse Lösung von Chlortellur in Chlorwasserstoffsäure mit kochendem Wasser verdünnt, und sehr langsam erkalten gelassen wird; die tellurige Säure krystallisirt dann allmälig in dieser Modification. Die in Salpetersäure gebildeten Krystalle, enthalten keine Salpetersäure, oder nur so viel, als etwa wie Decrepitationswasser in ihnen eingeschlossen sein kann, sie beträgt kein ½ Procent ihres Gewichts, und geht beim Erhitzen mit einigem Knistern fort. Enthielt das Tellur Selen, so kann der grösste Theil, aber nicht alle selenige Säure durch Schmelzen daraus ausgetrieben werden. Zuweilen erhält man die tellurige Säure gelb; wenn diess nicht von Kupfer oder Eisen herrührt, was bei Anwendung von reinem Tellur nicht der Fall sein kann, so rührt es von in den Reagentien enthalten gewesenen organischen Stoffen her. Diese vereinigen sich mit der tellurigen Säure. Wird diese in einer unten zugeschmolznen Glasröhre erhitzt, so schwärzt sie sich und raucht ein wenig, worauf sie sich wieder farblos auflöst. Die tellurige Säure zeigt anfänglich keinen Geschmack, hintennach aber bekommt man einen sehr unangenehmen Metallgeschmack, ähnlich dem von Silbersalzen. Auf nasses Lackmuspapier gelegt, verändert sie seine Farbe anfänglich nicht; nach längerer Zeit aber wird das Papier auf dem Berührungspunkt roth. In Wasser ist sie nur in sehr geringer Menge löslich; die Lösung röthet nicht das Lackmuspapier, und hinterlässt nach dem Abdampfen das Aufgelöste in Gestalt eines mehligen Ueberzugs. Beim Erhitzen wird die tellurige Säure schön citronengelb; beim Erkalten wird sie wieder

weiss. Bei anfangender Glühhitze schmilzt sie zu einem klaren, durchsichtigen, dunkelgelben Liquidum, welches beim Erkalten zu einer stark krystallinischen, weissen Masse erstarrt, die sich leicht vom Tiegel ablöst; bei diesem Erstarren wird so viel Wärme entwickelt, dass die Masse wieder schwach glühend zu werden scheint. In sehr geringer Menge, z. B. in kleinen Tropfen geschmolzen, erstarrt sie öfters zu einem farblosen durchsichtigen Glas. Schmilzt man sie auf der Sandkapelle in Glas und lässt sie mit der Kapelle erstarren, so besteht die ganze Masse aus einer Zusammenhäufung grösserer, halbdurchsichtiger, aber unregelmässiger Krystalle, die sich durch behutsames Zerbrechen der Masse trennen lassen. Die Form dieser Krystalle ist nicht untersucht. — Die tellurige Säure ist weniger flüchtig als das Metall; in offner Luft raucht sie, aber in einem Tiegel mit aufgelegtem Deckel kann sie ohne bemerkenswerthen Gewichts-Verlust geschmolzen werden. Wenn die Oberfläche der schmelzenden Säure von der Luft getroffen wird, so kann sie nach und nach sublimirt werden; sie setzt sich dann meist in Mehlform, weniger leicht in Krystallen ab, wenigstens bei Versuchen im Kleinen. Eine solche Sublimation geschieht auf die Art wie die Destillation des Tellurs, nur hat man, statt des Wasserstoffgases, atmosphärische Luft über die schmelzende Säure zu leiten. Wird sie auf Kohle geschmolzen, so wird sie mit einer Art Detonation reducirt, und das meiste Tellur raucht dabei weg. Mit Kohle gemengt, wird sie in verschlossnen Gefässen leicht reducirt, wobei sich aber das Metall nur schwer zu einer Masse sammelt. Will man daher auf trocknem Wege Tellur aus telluriger Säure reduciren, so muss sie in Vermengung mit Kohle, in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt werden, wie bei der Destillation des Tellurs beschrieben ist. Die tellurige Säure wird zwar auch für sich vom Wasserstoffgase reducirt, aber erst bei der Temperatur, bei der sich das Metall verflüchtigt, und da die Säure beständig geschmolzen ist, so geht die Reduction sehr langsam. In einer Glaskugel über der Spirituslampe ist dazu eine so sehr lange Zeit erforderlich, dass sie als nicht ausführbar zu betrachten ist. Enthält sie Selen, so wird dieses zuerst reducirt, und beschlägt den kälteren Theil des Apparats mit einem rothen Mehl.

Die [a]tellurige Säure ist in Säuren wenig löslich, und wird von Ammoniak oder kohlensauren Alkalien wenig aufgelöst, wenn sie nicht lange damit gekocht wird; aber von kaustischem Kali oder Natron wird sie sogleich aufgelöst.

Bei chemischen Untersuchungen auf pyrochemischem Wege verhält sich die tellurige Säure sehr ähnlich dem Antimonoxyd; sie lassen sich aber dadurch von einander unterscheiden, dass das letztere viel flüchtiger ist, und dass bei Löthrohrproben die Stelle, wo sich das Antimonoxyd abgesetzt hat, wenn sie von Neuem erhitzt wird, rein wird, indem sich das Antimonoxyd verflüchtigt, während die tellurige Säure kleine farblose Tropfen bildet, die sich erst bei viel höherer Temperatur verflüchtigen. Auch lassen sich beide Oxyde dadurch von einander unterscheiden, dass der vorm Löthrohr durch Antimon auf der Kohle bewirkte Beschlag im Reductionsfeuer mit einer bläulichen oder mit gar keiner Färbung der Flamme verschwindet, während dagegen die tellurige Säure der Flamme eine schöne grüne Farbe ertheilt.

[b]Tellurige Säure. Man erhält diese, ausser auf die vorher erwähnte Art mit Salpetersäure, auch durch die Fällung von Chlortellur mit kaltem Wasser, wobei es aber oft schwer ist, sie frei von Chlortellur zu bekommen; hauptsächlich aber erhält man sie, wenn man die [a]Modification mit einem gleichen Gewichte kohlensauren Kali zusammenschmilzt, so lange als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, das tellurigsaure Kali in Wasser auflöst und mit Salpetersäure vermischt bis die Flüssigkeit so viel überschüssige Säure enthält, als erforderlich ist, um auf Lackmuspapier deutlich sauer zu reagiren. Der Niederschlag wird einige Stunden lang mit der sauren Flüssigkeit macerirt, und wenn dabei ihre Säure verschwindet, wird noch etwas mehr freie Säure zugesetzt. Der gebildete Niederschlag ist weiss und voluminös; man bringt ihn auf das Filtrum, wäscht ihn mit eiskaltem Wasser und lässt ihn in offner Luft, ohne Anwendung von Wärme, trocknen. Er ist wasserhaltige [b]tellurige Säure. Sie bildet eine leichte, weisse, erdige Masse von scharfem metallischem Geschmack, sie röthet augenblicklich ein feuchtes Lackmuspapier, ist im feuchten Zustand nicht unbedeutend in Wasser löslich, und die Auflösung röthet Lackmuspapier; wird diese über $+40^{\circ}$ erhitzt,

so setzt sie wasserfreie ^{a}tellurige Säure in Körnern ab, und hat nun die lackmusröthende Eigenschaft verloren. Versucht man sie in der Wärme zu trocknen, so geht sie in die ^{a}Modification über, wird körnig und zergeht in dem in Menge frei gewordenen Wasser, welches damit theils chemisch verbunden, theils von ihr mechanisch eingesogen war. Diess geschieht öfters beim Auswaschen auf dem Filtrum, ohne dass man immer die Ursache dieses Uebergangs anzugeben weiss. Die Flüssigkeit fängt dann an, milchig hindurchzulaufen, röthet Lackmuspapier, aber nach einer Weile fällt die körnige ^{a}Modification nieder, und alle Reaction hört auf. Die wasserhaltige ^{b}tellurige Säure ist in Salpetersäure und anderen Säuren leicht löslich. Die Lösung in Salpetersäure geht bald in ^{a}tellurige Säure über, die Verbindung mit anderen Säuren aber nicht. Von kaustischem Ammoniak und von kohlensauren Alkalien wird sie leicht aufgelöst; letztere werden dadurch in zweifach kohlensaure Salze verwandelt. Es ist die ^{b}tellurige Säure, welche die Säure in den tellurigsauren Salzen und die Basis in einigen Salzen ist, welche diese Säure, gleich der Vanadin-, Molybdän- und Wolframsäure, mit stärkeren Säuren bilden kann. Es ist noch nicht bekannt, ob es Verbindungen giebt, welche die ^{a}Modification enthalten, wiewohl ihre Existenz wahrscheinlich ist, da die Tellursäure in ihren beiden entsprechenden isomerischen Modificationen verschiedene Arten von Salzen giebt.

Die tellurige Säure besteht aus 1 Atom Tellur und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{\mathrm{Te}}$, ihr Atom wiegt 1002,12, und sie enthält 80,04 proc. Tellur und 19,96 proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 9,98, oder die Hälfte von ihrem Sauerstoffgehalt; sie bildet aber vorzugsweise vierfach tellurigsaure Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität 2,99 oder $^{1}/_{8}$ von ihrem Sauerstoffgehalt ist.

Tellursäure. Sie bildet sich in geringer Menge, wenn Tellur in Königswasser aufgelöst wird. Sie bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn bei einer sehr mässigen Hitze tellurige Säure mit Salpeter zusammengeschmolzen wird, wie ich bei den tellursauren Salzen beschreiben werde; aber der sicherste Weg zu ihrer Darstellung ist folgender: Man schmilzt tellurige Säure mit einem gleichen Gewicht kohlensauren Kali oder Natron zusammen, löst die Masse in Wasser auf und

vermischt sie mit noch einem gleichen Gewicht Kalihydrat; in diese Auflösung leitet man nun bis zur völligen Sättigung Chlorgas. Dabei bildet sich ein Niederschlag, der sich zu Ende der Operation wieder vollständig aufgelöst haben muss. Die Auflösung wird nun mit etwas Chlorbarium versetzt. Schwefel oder Selen, welche das Tellur enthalten konnte, fallen als schwefelsaurer oder selensaurer Baryt nieder; nachdem sie abfiltrirt worden, wird die Flüssigkeit mit Ammoniak übersättigt, und so lange mit einer Auflösung von Chlorbarium vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag ist tellursaure Baryterde; er ist anfänglich voluminös, wird aber bald körnig und fällt schwer zu Boden. Geschieht diess nicht, so enthält er noch tellurige Säure. Das Salz wird auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen; da es darin nicht ganz unlöslich ist, so wird die abgelaufene Flüssigkeit und das Waschwasser zu einem geringeren Umfang abgedampft, damit sich das aufgelöst gebliebene absetze. Nach dem Trocknen werden 4 Th. dieses Barytsalzes mit 1 Th. concentrirter Schwefelsäure, die mit 4 Th. Wassers verdünnt worden, vermischt und bis zur vollständigen Zersetzung digerirt, die leicht vor sich geht. Auch kann man die tellursaure Baryterde in Salpetersäure auflösen und die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure niederschlagen, allein ich ziehe die erstere Art vor. Die Auflösung wird abfiltrirt und im Wasserbade durch Verdunsten concentrirt, worauf man sie durch freiwillige Verdunstung krystallisiren lässt. Hatte man Salpetersäure angewendet, so muss diese im Wasserbade zur Trockne abgedampft, und die Tellursäure dann wieder aufgelöst und krystallisirt werden. Sie krystallisirt aus einer dickflüssigen Auflösung in ziemlich grossen Krystallen. Um sie von etwa überschüssig zugesetzter Schwefelsäure zu befreien, werden sie zu Pulver gerieben und mit concentrirtem Alkohol abgewaschen, darauf wieder aufgelöst und krystallisirt.

Auch kann man die Tellursäure mit einer Lösung von Chlorblei niederschlagen, den gut ausgewaschnen Niederschlag mit Wasser anrühren und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen. Sobald die Flüssigkeit durch den Geruch freies Schwefelwasserstoffgas verräth, wird noch etwas nasses tellursaures Bleioxyd eingerührt, bis aller Geruch nach Schwe-

felwasserstoffgas verschwunden ist, worauf man die Flüssigkeit abfiltrirt und abdampft. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass die Tellursäure nicht sogleich von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, und dass das tellursaure Bleioxyd alsdann in geringem Ueberschuss zugesetzt werden kann, ohne von der Säure aufgelöst zu werden.

Die so erhaltene Säure hat folgende Eigenschaften: Sie bildet ziemlich grosse, sechsseitige prismatische Krystalle, mit zwei breiteren Flächen, und mit einer vierseitigen, sehr stumpfen Zuspitzung; sie vereinigen sich öfters kreuzweise, und werden, durch Zusammenwachsen der Länge nach streifig wie Salpeter. Aus einer warmen concentrirten Lösung, so wie aus einer Flüssigkeit, welche Schwefelsäure enthält, und freiwillig verdunsten gelassen wird, krystallisirt sie in regelmässigeren, aber kürzeren Prismen. Sie schmeckt nicht sauer, sondern metallisch, fast wie salpetersaures Silberoxyd. Sie röthet Lackmuspapier, was aber bei einer verdünnten Lösung ziemlich schwer geschieht. In Wasser ist sie in grosser Menge, aber langsam auflöslich. Von kochendheissem Wasser wird sie nach allen Verhältnissen aufgelöst. Wird sie im Wasserbade zur Trockne abgedampft, so bildet sie zuerst einen dickflüssigen Syrup, der beim Erkalten zu Krystallen erstarrt, der aber nach völliger Eintrocknung bei $+100^0$ die Säure in Gestalt einer milchweissen, nicht krystallinischen Masse zurücklässt. Wird sie nun mit Wasser übergossen, so zergeht sie zuerst zu halbdurchsichtigen Flokken, und löst sich alsdann langsam auf. Sie ist im wässrigen Alkohol löslich, aber wenig oder gar nicht im wasserfreien. Eine gesättigte Lösung im Wasser wird von Alkohol gefällt. Sie wird nicht vom Alkohol im Kochen zersetzt, man erhält sie nach dem Verdunsten des Alkohols unverändert wieder. Die krystallisirte Säure enthält Wasser, welches sie nicht bei $+100^0$ verliert. Bei etwas höherer Temperatur verliert sie 15,6 proc. Wasser, ohne ihre Form zn verändern. Sie sieht dann schwach gelblich aus, wird aber beim Erkalten wieder milchweiss. Sie scheint nun in kaltem Wasser unlöslich zu sein, aber durch längere Einwirkung, und besonders durch Kochen, wird sie wieder vollständig aufgelöst, wiewohl selbst im Kochen langsam. Werden die Krystalle einer noch höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glü-

hen gehen darf, so verliert sie ihren ganzen Wassergehalt, und verwandelt sich in eine schön pomeranzengelbe Masse, welche noch die Form der Krystalle beibehält. Dieser gelbe Körper hat nun ganz veränderte Eigenschaften, und ist eine isomerische Modification der Tellursäure, welche wir [a]Tellursäure nennen werden, während wir die vorhererwähnte [b]Tellursäure nennen, um die Uebereinstimmung in den Namen mit den analogen Modificationen der tellurigen Säure beizubehalten.

Die [a]Tellursäure ist vollkommen unlöslich in kaltem und in kochendem Wasser, in kalter concentrirter Chlorwasserstoffsäure, in kochender Salpetersäure, und in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat, aus welcher letzteren sie zwar Kali aufnimmt, ohne sich aber aufzulösen, wenn nicht die Lauge höchst concentrirt ist, wodurch sie in [b]Tellursäure verwandelt wird. Ihre Farbe fällt am schönsten aus, wenn man bei ihrer Darstellung eine Gruppe kleiner Krystalle nimmt. Von grossen Krystallen wird sie blasser, und am blassesten von einer vorher zerriebenen Säure; im letzteren Fall schlämmt sie sich in Wasser leicht zu einer gelben Milch auf, welche durch das Filtrum geht und sich schwer klärt. Bei einer erhöhten Temperatur, die zum Schmelzen von telluriger Säure noch nicht hinreicht, entwickelt sie Sauerstoffgas und lässt eine weisse, pulverförmige tellurige Säure zurück. Der Wärmegrad, wobei sie die letzte Portion Wasser verliert, und der, wobei Sauerstoffgas abgeschieden wird, liegen einander so nahe, dass man öfters am Boden des Tiegels die Säure zu telluriger Säure reducirt bekommt, wenn man aus den oberen Theilen das Wasser austreiben will. In solchem Falle zieht man die tellurige Säure mit Chlorwasserstoffsäure aus, welche die gelbe Säure ungelöst lässt. Wird letztere mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, so löst sie sich langsam und unter Entwickelung von Chlor auf.

Die beiden Modificationen der Tellursäure geben eigene Salze, die bei gleicher Basis eben so ungleich sind, als die Modificationen der Säure selbst. Wird die aufgelöste Tellursäure mit einem Alkali gesättigt, in der Art, dass das Alkali in die Säure gegossen wird, so entsteht ein Niederschlag, der aussieht als enthielte die Säure einen fremden Körper aufgelöst; es ist aber ein schwerlösliches saures Salz, wel-

ches bei weiterem Sättigen wieder aufgelöst wird. Die Verbindungen mit der [b]Modification erhält man nur durch Sättigung der aufgelösten Säure; die mit der [a]Modification erhält man entweder mit telluriger Säure und salpetersauren Salzen, oder durch gelindes Erhitzen der [b]Salze.

Die Tellursäure besteht aus 1 Atom Tellur und 3 At. Sauerstoff $\dddot{Te}$, ihr Atom wiegt 1102,12. Sie enthält in 100 Th. 72,78 Tellur und 27,28 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist 9,09 oder $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt. Gleich der tellurigen Säure giebt sie vorzugsweise zweifach- und vierfachsaure Salze. In der Glühhitze verlieren ihre Salze Sauerstoff und verwandeln sich in tellurigsaure.

Die krystallisirte Tellursäure besteht aus 1 At. Säure und 3 At. Wasser, $\dddot{Te}\dot{H}^3$, und enthält 23,43 proc. Wasser. Die verwitterte Säure dagegen besteht aus einem Atom von jedem, $\dddot{Te}\dot{H}$, und enthält nur 9,26 proc. Wasser.

Tellurwasserstoffsäure. (Wasserstofftellurid.) Wenn man eine der Verbindungen des Tellurs mit einem Alkali- oder Erd-Metall, oder auch Tellureisen in Chlorwasserstoffsäure auflöst, so entwickelt sich ein Gas, welches in dem Grade dem Schwefelwasserstoff ähnlich ist, dass es schwer hält, sie durch den Geruch von einander zu unterscheiden. Es ist Tellurwasserstoffgas oder Wasserstofftellurid. Es röthet das Lackmuspapier, ist in Wasser löslich und bildet mit den alkalischen Tellurbasen eigenthümliche Salze. Seine Auflösung im Wasser ist farblos und klar; aber in Berührung mit der Luft oder mit Chlor wird sie zersetzt, sie färbt sich braun und scheidet metallisches Tellur ab. Dieses löst sich wieder auf, wenn man mehr Chlor hinzufügt, indem sich Chlortellur bildet. Das Wasserstofftellurid besitzt alle Eigenschaften des Wasserstoffsulfids. Wie dieses reducirt es alle Metalle aus ihren Auflösungen, und schlägt Tellurmetalle nieder. Die Alkalien und alkalischen Erden werden davon zersetzt, indem sich in Wasser lösliche Tellurbasen bilden. In seiner Zusammensetzung scheint es dem Wasserstoffsulfid proportional zu sein, so dass sich, bei seiner Zersetzung mit den Sauerstoffbasen, gerade Wasser und Tellurbasen bilden, ohne dass von einem der Bestandtheile übrig bleibt. Es besteht also aus 1 Atom Tellur und 1 Doppelatom Wasserstoff

serstoff, $\mathrm{Te\,H}$ oder $\overset{+}{\mathrm{H}}$, und sein Atom wiegt 814,618, und enthält 98,458 proc. Tellur und 1,542 proc. Wasserstoff.

Man hatte angegeben, das Tellur könne mit Wasserstoff noch eine zweite Verbindung, mit geringerem Wasserstoffgehalt, eingehen, und es entstehe dieselbe, wenn man ein mit Wasserstofftellurid gesättigtes Wasser der Einwirkung der Luft oder von Sauerstoffgas aussetze, wo sich, unter Oxydation des Wasserstoffs, ein hellbrauner Niederschlag bildet. Ritter, welcher diese Beobachtung zuerst gemacht hatte, betrachtete diesen Niederschlag als Wasserstofftellur; Magnus hat aber gezeigt, dass er nur Tellur im höchsten Grade der Vertheilung ist, und dass er keinen Wasserstoff enthält. Das Metall schlägt sich, wie Schwefel und Selen unter ähnlichen Umständen, als solches nieder.

Schwefeltellur. a) Telluriges Sulfid. Schwefel und Tellur können nach allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Sehr wenig Tellur macht den Schwefel roth, eine grössere Menge bringt eine dunklere Nuance, und zuletzt schwarz hervor. Eine bestimmt proportionirte Verbindung, proportional der tellurigen Säure, ist das tellurige Sulfid, welches durch Zersetzung von telluriger Säure mit Schwefelwasserstoffgas entsteht. Man erhält einen anfänglich hellbraunen, nachher allmälig dunkler braun, fast schwarz werdenden Niederschlag, Im trocknen Zustand ist es pulverförmig. Beim Erhitzen schmilzt es nicht vollständig; es erweicht nur und wird blasig, und beim stärkeren Erhitzen zersetzt es sich; es sublimirt sich ein röthlicher Schwefel, welcher durch mit verflüchtigtes Tellur nach und nach schwarz wird, und es bleibt zuletzt nur Tellur zurück. Enthielt das Schwefeltellur ein anderes Schwefelmetall, so geht auch der Schwefel des letztern weg, indem er vom Tellur ausgetrieben wird. Das tellurige Sulfid löst sich in einer kochenden Auflösung von Kalihydrat auf und färbt sie dunkelgelb. Von kaustischem Ammoniak wird es nur aufgelöst, wenn es noch feucht, und das Alkali sehr concentrirt ist; von verdünntem Ammoniak wird es fast nicht angegriffen. Wird es mit Wasserstoffsulfidsalzen gekocht, so werden diese zersetzt, indem das Wasserstoffsulfid ausgetrieben wird. Die Auflösungen enthalten eigenthümliche Schwefelsalze, die Sulfotellurite. Der Luft ausgesetzt, oxydirt sich die Schwe-

felbase, und das Sulfid setzt sich auf der Oberfläche in Gestalt einer immer dicker werdenden grauen, metallischen Haut ab. Sie ist nicht krystallinisch und leitet nicht die Elektricität nach dem Trocknen. — Das tellurige Sulfid besteht aus 1 Atom Tellur und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{Te}$, sein At. wiegt 1204,44, und es enthält 66,6 proc. Tellur und 33,4 Schwefel.

Vermischt man eine Auflösung von telluriger Säure mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium, so bildet sich ein dunkelgelber Niederschlag, welcher eine höhere Schwefelungsstufe des Tellurs zu sein scheint. Allein nach wenigen Augenblicken wird er, ganz so wie das rothe Schwefelblei, schwarz, indem er sich in ein Gemenge von tellurigem Sulfid und Schwefel zersetzt.

b) Tellursulfid. Es entsteht, wenn in eine verdünnte Auflösung von Tellursäure ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Die Flüssigkeit verändert sich anfänglich nicht, lässt man sie aber in einer verschlossnen Flasche an einer warmen Stelle stehen, so wird sie nach einer Weile klar braun, und zuletzt überkleidet sich die innere Fläche der Flasche mit einer metallglänzenden Rinde von Tellursulfid, von welchem die Flüssigkeit klar und farblos abgegossen werden kann. Es lässt sich leicht in zusammenhängenden Flittern ablösen. Es ist nicht weiter untersucht.

Tellurbasen und Telluride. Das Tellur vereinigt sich leicht mit den anderen Metallen; es verhält sich in dieser Hinsicht ganz wie der Schwefel. Die Verbindungen der elektropositiven Metalle mit Tellur sind Tellurbasen (Tellurete), die der elektronegativen sind Telluride. Beide Arten vereinigen sich unter einander, und daraus entspringt eine eigne Klasse von Salzen, *die Tellursalze.* In den siebenbürgischen Goldgruben kommen einige Verbindungen der Art natürlich vor, nämlich die von Goldtellurid mit Tellursilber und Tellurblei.

Tellurkalium. Nach Davy vereinigen sich Kalium und Tellur unter Feuer-Erscheinung. Er erhielt dieselbe Verbindung durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 100 Th. telluriger Säure, 20 Th. Kali und 10 Th. Kohle in einer Glasretorte. Die Reduction ging ebenfalls unter Feuer-Erscheinung vor sich, noch ehe die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war. Die Verbindung schmilzt nicht unter

der Glühhitze. Bei richtigem Verhältniss der Bestandtheile löst sie sich vollständig, und ohne Gasentwickelung, mit dunkelpurpurrother Farbe in Wasser auf. Bei geringerem Tellurgehalt ist sie grau und löst sich unter Entwickelung von etwas Wasserstoffgas in Wasser auf. In Berührung mit der Luft bedeckt sich diese Auflösung nach wenigen Minuten mit einem dünnen metallischen Häutchen von Tellur, dessen Menge stets zunimmt, bis zuletzt alles Tellur abgeschieden ist. Chlorwasserstoffsäure entwickelt mit dieser Auflösung unter Aufbrausen Tellurwasserstoffgas. Die Eigenschaften der eigentlichen Tellurbasen $\overset{+}{K}$, $\overset{+}{Na}$, $\overset{+}{NH^4}$ etc., sind noch nicht untersucht. Ohne Anwendung der Alkalimetalle in metallischem Zustand, möchten sie auf trocknem Wege nur schwer hervorzubringen sein; am besten erhält man sie auf nassem Wege durch Sättigung der Sauerstoffbase mit Tellurwasserstoff und nachherige Hinzufügung einer kleinen Menge vom Hydrat dieser Base. Die Verbindung, die durch Erhitzen von Tellur mit Alkali und Kohlenpulver so leicht entsteht, ist ein Supertelluretum, welches auf 1 Atom Radical 4 At. Tellur zu enthalten, und den, vorzugsweise so leicht sich bildenden, vierfach tellurigsauren und tellursauren Salzen zu entsprechen scheint. — Schmilzt man Tellur mit wasserfreiem Kaliumeisencyanür, so erhält man eine homogene graue Masse; bei Behandlung mit Wasser löst sich das Cyanür auf und das Tellur bleibt als graues Pulver zurück.

Telluraluminium. Man erhält es, nach Wöhler, durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Aluminium. Die Vereinigung geht mit solcher Heftigkeit vor sich, dass wenn man beide Körper in Pulverform mit einander erhitzt, die ganze Masse in Folge der heftigen Feuer-Entwickelung wie ein Schuss aus dem Gefäss herausgeschleudert wird. Am besten ist es daher, das Tellur in Stücken anzuwenden. Das Telluraluminium ist eine schwarze, metallische, zusammengesinterte, spröde Masse. Es riecht stark nach Tellurwasserstoff und entwickelt dieses Gas mit Heftigkeit, so wie man es in Wasser wirft. Auf Papier gelegt, beschlägt es dieses bald, in Folge der Zersetzung des sich entwickelnden Tellurwasserstoffs, mit einem metallisch glänzenden, auswendig braunen Anflug von metallischem Tellur, der jedes Stückchen der Verbindung in Gestalt eines Ringes umgiebt.

Tellurberyllium. Die Bildung geht ohne Feuer-Erscheinung vor sich; es ist ein graues Pulver, welches in der Luft nach Tellurwasserstoff riecht, und in reinem Wasser dieses Gas mit Heftigkeit entwickelt.

Selentellur. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Selen; die Vereinigung geschieht ohne Feuerentwickelung. Die Verbindung ist metallisch glänzend, sehr schmelzbar, flüchtig, und kann überdestillirt werden. An der Luft erhitzt, oxydirt sie sich und verwandelt sich in farblose, klare Tropfen, die eine Verbindung von seleniger Säure mit telluriger Säure zu sein scheinen:

3. Arsenik. (*Arsenicum.*)

Das Arsenik kommt sehr häufig in der Natur vor; man findet es bisweilen in metallischer Form, aber öfters in Verbindung mit Schwefel oder mit anderen Metallen, oder auch oxydirt und mit Erden und Metalloxyden verbunden. Aus einigen Vulcanen wird es verflüchtigt und mit anderen vulcanischen Produkten sublimirt. Das Arsenik ist lange bekannt gewesen. Aristoteles erwähnt seiner Verbindung mit Schwefel unter dem Namen Sandarak, und Dioscorides bediente sich schon des Namens Arsenicum. Paracelsus wusste, dass weisses Arsenik zu einem Metall reducirt werden konnte, und seit dem Ende des 17ten Jahrhunderts hat man schon Vorschriften für diese Operation. Das Arsenikmetall wird sehr leicht erhalten, wenn weisses Arsenik (arsenige Säure) mit Kohlenpulver oder mit Oel vermischt, und in einer gläsernen Retorte bis zum Glühen erhitzt wird. Das reducirte Metall sublimirt sich im oberen kälteren Theil des Gefässes, und bildet eine stahlgraue, metallglänzende Rinde. Man erhält es, nach Scheele's Vorschrift, am besten, wenn man 1 Theil weisses Arsenik mit 3 Theilen schwarzen Fluss mischt, und das Gemenge in einen Hessischen Tiegel legt, auf welchen man einen anderen Tiegel umstürzt und ankittet. Die Tiegel werden darauf in ein darnach ausgeschnittenes Stück Eisenblech so eingesetzt, dass der obere Tiegel durch dasselbe gegen die Einwirkung der Hitze geschützt und kalt gehalten werden kann. Man erhitzt darauf den unteren Tiegel bis zum starken Glühen, wobei das Arsenikmetall reducirt, und im oberen kälteren Tiegel sublimirt wird, wo es eine

krystallinische Metallkruste bildet, die durch einen Hammerschlag auf den Tiegel losgelöst werden kann und als ein Stück herausfällt. Man kann auch das Arsenik leicht erhalten, wenn das in der Natur vorkommende Arsenik, welches zuweilen unter dem Namen Scherbenkobalt im Handel vorkommt, in einer Retorte sublimirt wird, wobei sich der grösste Theil desselben, welcher gediegenes Arsenik ist, sublimirt, und am Boden der Retorte Arsenikkobalt, Arsenikeisen und Arseniknickel zurückbleiben. Die Retorte wird zerschlagen und das Sublimat herausgenommen.

Das Arsenik hat eine stahlgraue Farbe und vielen Glanz. Sein eigenthümliches Gewicht ist im reinen Zustande 5,70. Erhitzt man das Arsenik bis zum Glühen in einer damit angefüllten Porzellanretorte, so findet man es, nach der Beobachtung von Guibourt, nach dem Erkalten viel glänzender, und sein spec. Gewicht bis auf 5,959 gestiegen. Bei + 180° fängt es an, sich zu verflüchtigen, ohne zu schmelzen. Die Dämpfe des Arseniks haben einen starken, knoblauch- oder phosphorähnlichen Geruch, der leicht zu erkennen ist. Das Arsenik schiesst bei ihrer Condensation in unregelmässigen und schwer zu bestimmenden Krystallen an. Man giebt an, es könne unter starkem Druck geschmolzen, und einmal flüssig gemacht, in Formen ausgegossen werden, eine Angabe, die wohl auf einem Irrthum beruht. Es ist sehr spröde und lässt sich sehr leicht pulvern. In der Luft läuft seine Oberfläche schwarz an. Mit Salpeter gemischt und angezündet, verpufft es mit Heftigkeit, und mit chlorsaurem Kali gemengt, kann es durch einen Hammerschlag entzündet werden, wobei es äusserst gewaltsam verpufft. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich, brennt mit einer blassen, blauen Flamme und wird in arsenige Säure verwandelt.

Das Atom des Arseniks wiegt 470,042; gleich dem Phosphor hat es aber grosse Neigung sich mit anderen Körpern zu Doppelatomen zu verbinden. Sein Doppelatom wiegt 940,084 und wird mit As bezeichnet.

Das Arsenik hat 3 bekannte Oxydationsstufen, das Suboxyd, die arsenige Säure und die Arseniksäure.

1. *Arseniksuboxyd;* es entsteht durch Oxydation des Arseniks in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur. Das Me-

tall läuft dabei zuweilen nur an der Oberfläche schwarz an, zuweilen zerfällt es zu einem schwarzen Pulver. Das Metall hat zuweilen diese Neigung in so hohem Grade, dass es schon nach einiger Zeit zum Pulver zerfällt. Oefters habe ich es dagegen von solcher Beschaffenheit erhalten, dass es sich in offenen Gefässen mehrere Jahre unverändert erhalten hat. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist noch nicht bekannt. Man erhält auch das Suboxyd bei der Bereitung des Arseniks, wobei das sich zuerst Sublimirende ein Suboxyd ist, welches in sehr dünnen Lagen im Durchsehen bräunlich ist. Wird das Suboxyd für sich erhitzt, so wird es zerlegt, es sublimirt sich zuerst arsenige Säure, und dann metallisches Arsenik. Uebergiesst man es mit einer Säure, so wird es auf gleiche Art zersetzt; die Säure löst arsenige Säure auf, und metallisches Arsenik bleibt unaufgelöst zurück. Die Zusammensetzung des Arseniksuboxyds ist noch nicht bekannt.

2. *Arsenige Säure* (weisser Arsenik). Als secundäres Erzeugniss kommt sie, wiewohl selten, im Mineralreich vor. Auf den Blaufarbewerken wird sie bei der Röstung der arsenikhaltigen Kobalterze in grosser Menge als Nebenprodukt gewonnen. Der bei dieser Operation aufsteigende Rauch wird durch lange Kanäle (Giftfänge) geleitet, in denen sich die arsenige Säure pulverförmig verdichtet. Dieses sogenannte Giftmehl wird gesammelt, und in eisernen Gefässen einer reinigenden Sublimation unterworfen. Hierdurch wird es in Gestalt einer glasigen Masse erhalten, und als sogenanntes weisses Arsenikglas in den Handel gegeben. In dieser Form bildet die arsenige Säure schwere, milchweisse Stücke von glasigem Bruch. Sie hat einen herben und etwas scharfen, hintennach süsslichen Geschmack. In Dampfgestalt hat sie keinen bestimmten Geruch; der Knoblauchsgeruch gehört bloss dem metallischen Arsenik an und wird durch Erhitzen von brennbaren Stoffen mit arseniger Säure leicht hervorgebracht. Wird sie in luftdicht verschlossenen Gefässen einer höheren Temperatur ausgesetzt, die jedoch nicht bis zum Glühen gehen darf, so schmilzt sie zum durchsichtigen Glase von 3,699 spec. Gewicht, welches in trockner Luft unverändert bleibt, in feuchter Luft aber allmälig wieder weiss und undurchsichtig wird. Bis zum annähernden Glühen in offenen Gefässen erhitzt, wird sie weich und fängt an sich zu ver-

flüchtigen. Unter fortwährender Hitze sublimirt sie sich als ein weisses Pulver, welchem man, indem man es bei einer mässigen Hitze erweicht, seine glasige Textur giebt.

Wird die arsenige Säure in geräumigen Gefässen langsam sublimirt, so condensirt sich ihr Gas immer in Krystallen, deren Form ein reguläres Octaëder ist. Sie schmilzt oder erweicht dann nicht vor dem Sublimiren. Unter der beim Rösten der Kobalterze sublimirten, krystallisirten arsenigen Säure findet man indessen zuweilen eine Art, deren Krystallform, nach der Beobachtung von Wöhler, nicht auf das Octaëder zurückführbar ist, und die also, ähnlich dem Verhältniss wie beim Schwefel, arsenige Säure in einer dimorphen Modification ist. Dieselbe bildet dünne, durchsichtige, perlmutterglänzende, sechsseitige Tafeln; sie sind biegsam und in der Richtung der beiden vorherrschenden grösseren Flächen spaltbar. Wodurch die arsenige Säure zur Annahme dieser anderen Form bestimmt wird, ist nicht bekannt. Werden diese Krystalle von Neuem sublimirt, so nehmen sie wieder die octaëdrische Form an.

Die arsenige Säure wird von Wasser nur schwierig und langsam aufgelöst. Ueber den Grad ihrer Auflöslichkeit hat man viel gestritten, weil man die Auflösung durch Kochen mit Wasser nicht dazu bringen kann, so viel aufzunehmen, als das Wasser aufgelöst zurückhalten kann. Man kann nämlich eine Auflösung von arseniger Säure sehr bedeutend abdampfen, ohne dass die Säure abgeschieden wird. Wenn sie zu krystallisiren anfängt, enthält die Auflösung zwischen $^1/_{12}$ oder $^1/_{13}$ ihres Gewichts arseniger Säure. Bucholz hat gefunden, dass 1 Theil arsenige Säure bei $+ 100^0$ $12^1/_3$ Th. Wasser, bei $+60^0$ 22 Theile, bei $+18^0$ 50 Theile und bei $+10^0$ 66,6 Theile sättigt. Nach Fischer soll die arsenige Säure niemals vollständig von Wasser aufgelöst werden, selbst wenn man weniger Säure nimmt, als das Wasser auflösen kann. Uebergiesst man 1 Th. arseniger Säure mit 80 Th. Wassers, so soll dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur doch nur so viel auflösen können, dass die Auflösung nachher nur $^1/_{90}$ arseniger Säure enthält; bei 160 Th. Wassers nur $^1/_{180}$, bei 240 Th. Wassers nur $^1/_{280}$, bei 1000 Th. Wassers nur $^1/_{1200}$ etc. Die aus der Auflösung krystallisirende Säure nimmt

die Form von regulären Octaëdern an, die kein Wasser enthalten.

Die im Handel in glasigen Stücken vorkommende arsenige Säure ist äusserlich gewöhnlich milchweiss, undurchsichtig, im Inneren aber öfters noch vollkommen durchsichtig. Unmittelbar nach der Sublimation ist sie durch ihre ganze Masse durchsichtig, wird aber nachher von Aussen nach Innen allmälig milchweiss. Man kennt noch nicht mit Gewissheit die Ursache dieser Veränderung. Nach Versuchen von Krüger rührt das Undurchsichtigwerden von Wasser her, welches sieausder Luft aufnimmt; allein die Gewichtszunahme ist dabei so gering, dass diese Erklärung nicht zulässig ist. Nach Guibourt hat die Erscheinung einen anderen Grund. Nach seinen Wägungen hat die durchsichtige glasige arsenige Säure 3,7385 spec. Gewicht, während das oben angegebene Gewicht 3,699 der weiss und undurchsichtig gewordnen angehört. Letztere ist in Wasser viel löslicher als erstere. 100 Th. Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,96 glasige, und 1,25 undurchsichtig gewordne arsenige Säure auf; 100 Th. kochendes Wasser lösen von jener 9,68, und von dieser 11,47; und wenn die Temperatur der Auflösungen bis auf + 15° gesunken ist, so behält die mit glasiger Säure gemachte Auflösung 1,78, und die mit undurchsichtiger gemachte 2,9 zurück. Die Auflösung der glasigen Säure röthet das Lackmuspapier; die der milchig gewordnen Säure dagegen scheint eher alkalisch zu reagiren. Giesst man kaustisches Ammoniak auf pulverförmige glasige arsenige Säure, so erwärmt es sich ein wenig damit, Wasser nimmt aber nachher alles Ammoniak weg, so dass Kali nachher aus solcher arsenigen Säure keine Spur Ammoniak entwickelt. Das ausgewaschene Pulver besitzt aber nachher alle Eigenschaften der milchig gewordnen Säure. Diese Verschiedenheiten scheinen auf zwei isomerische Zustände bei der arsenigen Säure zu deuten, von denen jedoch noch nicht bekannt ist, ob sie auch in die, im Allgemeinen wenig bekannten Verbindungen mit Salzbasen übergehen können. Auch weiss man nicht, in wiefern die oben erwähnte Dimorphie mit diesen ungleichen Zuständen im Zusammenhang steht.

Die arsenige Säure besteht aus 1 Doppelatom Arsenik

und 3 Atomen Sauerstoff, $\dddot{A}s$, ihr Atom wiegt 1240,084, und enthält 75,81 proc. Arsenik und 24,19 Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist gleich $^2/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 16,12. In vielen Fällen bildet sie auch Salze, in welchen ihre Sättigungscapacität $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt oder 8,06 ist, welche Salze aber, obgleich sie nicht sauer sind, den Salzen mit überschüssiger Säure entsprechen.

Von verschiedenen Säuren kann die arsenige Säure aufgelöst werden, ohne dass diese Verbindungen deswegen die Eigenschaften der Salze besitzen. Ich muss jedoch anführen, dass die meisten krystallisirten Verbindungen, die man beschrieben hat, nichts anders gewesen sind, als arsenige Säure, verunreinigt mit etwas von der Säure der Flüssigkeit, in welcher beide zusammen aufgelöst waren. Indessen kann sie doch in die Zusammensetzung gewisser Doppelsalze eingehen, in der Art, dass sie darin die Rolle einer Basis spielt. Wird trocknes essigsaures Kali mit gleichen Theilen arseniger Säure destillirt, so erhält man eine Verbindung von wasserfreier Essigsäure und arseniger Säure, die einen höchst unerträglichen, stinkenden Geruch hat, und die mit so grosser Heftigkeit aus der Luft Feuchtigkeit aufnimmt, dass sie sich erhitzt und sich endlich entzündet, wobei sie mit einer rothen Flamme brennt und Dämpfe von arseniger Säure ausstösst.

Die arsenige Säure wird in Gewerben und Künsten sehr viel angewandt, besonders in Färbereien, Kattundruckereien, bei der Fabrikation des Glases, wobei sie zugesetzt wird, um das in den Materialen befindliche Eisen in Oxyd zu verwandeln, wovon das Glas weniger als vom Oxydul gefärbt wird, als Arzneimittel und zur Bereitung von Operment und Scheeleschem Grün. Der Handel mit arseniger Säure ist immer unter sehr strenge Aufsicht gestellt, und es ist anderen nicht erlaubt diese Waare zu kaufen, als denjenigen, die vor gesetzlichen Behörden zeigen können, dass sie für ihre Gewerbe unentbehrlich ist. Im entgegengesetzten Fall ist sowohl der Käufer als der Verkäufer zu einer sehr strengen gesetzlichen Verantwortung verbunden.

3. *Arseniksäure.* Sie ist von Scheele entdeckt worden. Man erhält sie, wenn 8 Th. arsenige Säure mit 2 Th. concentrirter Chlorwasserstoffsäure von 1,2 spec. Gewicht

gekocht werden, indem man allmälig in kleinen Portionen 24 Theile Salpetersäure von 1,25 spec. Gewicht zusetzt. Das Gemenge wird in einer Glasretorte bis zur Consistenz von Syrup abdestillirt. Die Säure wird hierauf in einen Platintiegel gegossen und bis zu einer dem Glühen nahen Temperatur erhitzt, bei welcher sie lange erhalten wird, damit alle Salpetersäure verjagt werde. Die so erhaltene Säure ist milchweiss und ist nun wasserfreie Arseniksäure. Sie hat dieselbe Eigenschaft wie die wasserfreie Phosphorsäure, sich beim Uebergiessen mit Wasser nur theilweise aufzulösen und ein weisses Pulver unaufgelöst zu lassen, welches sich aber nach längerer Einwirkung des Wassers, zumal bei öfterem Umschütteln der Flüssigkeit, ohne Rückstand auflöst. Im Glühen wird ein Theil der Säure zersetzt, und man erhält eine geschmolzene Masse, die aus Arseniksäure und aus arseniger Säure besteht, und die bei Auflösung in Wasser die letztere unaufgelöst zurücklässt. In strengerer Hitze wird sie gänzlich in Sauerstoffgas und arsenige Säure verwandelt, welche sich verflüchtigen.

Die Arseniksäure trocknet beim Abdampfen zur syrupähnlichen Masse ein, die beim Verjagen des Wassers undurchsichtig und salzähnlich wird. Lässt man die wasserfreie Säure aus der Luft langsam Feuchtigkeit anziehen, so bildet sie, nach Mitscherlich's Versuchen, bei einem gewissen Punkt, grosse Krystalle, die noch leichter als Chlorcalcium zerfliessen. Dampft man eine Auflösung von Arseniksäure so weit ab, bis sich bei + 120° Säure in fester Gestalt abzusetzen anfängt, so erhält man, nach Vogel, eine dicke Flüssigkeit von 2,55 spec. Gewicht, welche 0,71 Säure enthält, und die bis zu — 26° abgekühlt werden kann, ohne etwas abzusetzen. An der Luft zieht sie Wasser an, bis ihr spec. Gewicht auf 1,935 gesunken ist.

Die Arseniksäure ist eine der stärkeren Säuren; mit Hülfe der Wärme treibt sie alle flüchtigen Säuren aus. Sie besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 5 Atomen Sauerstoff, $\dddot{\overline{As}}$, ihr Atom wiegt 1440,084, und enthält 65,28 proc. Arsenik und 34,72 proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $^{2}/_{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 13,888.

Mitscherlich hat gezeigt, dass Arseniksäure und Phosphorsäure miteinander ein ähnliches Verhältniss darbieten,

wie Selensäure und Schwefelsäure. Mit denselben Basen gesättigt, geben diese gleichkrystallisirende oder isomorphe Salze. Genau so verhalten sich die beiden ersteren Säuren, und gerade diese Erscheinung war es, wodurch Mitscherlich auf die für die chemische Theorie so wichtige Lehre von der Isomorphie ähnlich zusammengesetzter Körper geleitet wurde.

Arsenikwasserstoff. Das Arsenik verbindet sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen.

1. Wasserstoffarsenik. Nach H. Davy's Angabe soll man diese Verbindung erhalten, wenn man bei der Zersetzung des Wassers vermittelst Elektricität Arsenik als negativen Leiter anwendet. Statt frei zu werden, verbindet sich der Wasserstoff des Wassers mit dem Arsenik, und die Verbindung löst sich in kastanienbraunen Flocken vom Metall ab. Soubeiran konnte sie auf diesem Wege nicht hervorbringen. Gay-Lussac und Thénard haben gezeigt, dass man sie in Menge erhält bei Auflösung von Arsenikkalium in Wasser, analog der schon oben erwähnten Bildung des festen Wasserstoffphosphors bei Auflösung von Phosphorkalium in Wasser. Auch hatte man angegeben, dass diese Verbindung durch Zersetzung des Arsenikwasserstoffgases durch Chlor oder durch atmosphärische Luft erhalten werde; dabei entsteht zwar ein solcher kastanienbrauner Niederschlag, er ist aber nur fein vertheiltes Arsenik ohne Wasserstoff. Das Wasserstoffarsenik kann, ohne Veränderung zu erleiden, getrocknet werden. Es kann in Stickgas bis zum dunkeln Glühen erhitzt werden, ohne Zersetzung. In Sauerstoffgas erhitzt, entzündet es sich und verbrennt zu arseniger Säure und Wasser. Als wahrscheinliche Zusammensetzung dieser Verbindung giebt Soubeiran 1 Atom Arsenik und 2 At. Wasserstoff an; aber die Versuche, aus welchen er dieses Resultat gezogen hat, lassen viel zu wünschen übrig.

2. Arsenikwasserstoffgas. Es ist von Scheele entdeckt worden. Um dieses Gas darzustellen, macht man sich zuerst, nach Soubeiran's Vorschrift, Arsenikzink, indem man gleiche Theile fein granulirtes Zink und gestossenes Arsenik in einer thönernen Retorte erhitzt, bei deren Vereinigung so viel Wärme entwickelt wird, dass die Masse

schmilzt. Man zerschlägt die Retorte und reibt die herausgenommene Masse zu feinem Pulver, welches man, um damit Arsenikwasserstoffgas zu entwickeln, in einem Gasentwickelungsapparat mit Schwefelsäure übergiesst, die mit ihrem 3fachen Gewicht Wassers verdünnt worden ist. Das auf diese Weise entwickelte Gas ist rein und enthält kein freies Wasserstoffgas. Thénard schreibt vor, 3 Theile Zinn mit 1 Th. metallischen Arseniks zu schmelzen, diese Verbindung darauf mit mehr gepulvertem Arsenik zu mischen, das Gemenge mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure zu übergiessen und es in einem passenden Apparat zu erwärmen. Nach Serrullas erhält man dieses Gas am leichtesten, wenn man 2 Theile Schwefelantimon mit 2 Theilen saurem weinsauren Kali und 1 Th. arseniger Säure mischt, und in einem bedeckten Tiegel 2 Stunden rothglühen lässt. Man erhält dann einen metallischen Regulus, der die Eigenschaft hat, mit Wasser übergossen, Arsenikwasserstoffgas zu entbinden; man muss ihn daher nicht mit nassen Händen berühren und ihn in trocknen Gläsern aufbewahren. Um das Arsenikwasserstoffgas durch diese Verbindung vollkommen rein zu erhalten, braucht man nur etwas davon unter eine mit ausgekochtem Wasser angefüllte, umgestürtzte, gläserne Glocke zu bringen, wo sich dann das Gas nach und nach entwickelt, und in der Glocke ansammelt. Man hat angegeben, dass das Arsenik in dieser Gasart mit verschiedenen Antheilen Wasserstoff verbunden sein könne, aber diese Angabe ist unrichtig, und rührt davon her, dass man, nach ungleichen Zusätzen von Arsenik, mit Arsenikwasserstoffgas verschiedene Quantitäten reinen Wasserstoffs gemengt erhalten hat, welches letztere immer entstehen muss, so oft die Menge des Arseniks nicht zur Sättigung des entbundenen Wasserstoffs hinreicht.

Das Arsenikwasserstoffgas ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft permanent, aber bei einer Kälte von 40 Graden wird es zu einer klaren, ätherartigen Flüssigkeit condensirt, die bei einer, wenige Grade höheren Temperatur, sogleich ihre Gasform wieder annimmt. In trockenen und wohl verschlossenen gläsernen Gefässen aufbewahrt, erleidet es keine Veränderung. Sein Geruch ist stinkend und sehr unangenehm, und dem des Arseniks nicht ganz ähnlich. Das spec. Gewicht des reinen Gases ist nach Dumas 2,695; so

wie es aus arsenikhaltigem Zinn entwickelt wird, hat es 0,5 spec. Gewicht. Es ist sehr giftig und tödtet Thiere, die davon einathmen, auch wenn es weniger als $^1/_{10}$ der eingeathmeten Luft ausmacht. Diejenigen, welche mit dieser Gasart Versuche angestellt haben, und die von den kleinen Quantitäten, deren Ausgang aus den Gefässen man oft bei den Versuchen nicht verhindern kann, eingeathmet haben, sind von Angst, Müdigkeit, Schwindel, Ekel, Erbrechen und der härtnäckigsten Verstopfung befallen worden, gegen welche man warmen Thee und schwefelwasserstoffhaltiges Wasser als die besten Linderungsmittel benutzt hat. Dieses Gas hat nicht die Eigenschaften einer Säure; es röthet das Lackmuspapier nicht und verändert keines der gewöhnlichen Reagentien aus dem Pflanzenreich. Zu Alkalien und Erden scheint es keine Verwandtschaft zu haben, und wird von ihren Auflösungen in Wasser nicht absorbirt. Luftfreies Wasser löst $^1/_5$ seines Volums davon auf, aber wenn es über Wasser, welches Luft enthält, aufbewahrt wird, so setzt sich das Arsenik nach und nach gröstentheils in metallischem Zustande ab, und es bleibt endlich reines Wasserstoffgas zurück, wenn es anfänglich dem Gase beigemengt war. Mit Sauerstoffgas oder mit atmosphärischer Luft gemischt, kann es sowohl durch den elektrischen Funken, als durch einen brennenden Körper entzündet werden, wobei es mit einem Knall verbrennt. Setzt man bei der Mischung der Gase zu wenig Sauerstoffgas zu, so verbrennt nur der Wasserstoff, und das Arsenik wird in metallischer Form gefällt. Wird ein Theil des Gases mit 5 Theilen Sauerstoffgas oder mit 4 bis 6 Theilen atmosphärischer Luft gemischt, so entsteht kein Verbrennen, wenn man versucht, das Gemenge zu entzünden. Wenn man in diesem Gase Schwefel, Phosphor, Zinn, Kalium, Natrium u. m. a. erhitzt, so verbinden sie sich mit dem Arsenik, und der Wasserstoff bleibt rein zurück. Eine höhere Temperatur, z. B. die blosse Hitze einer Weingeistlampe, soll, nach Gay-Lussac, hinreichend sein, das Arsenik und den Wasserstoff von einander zu scheiden. Wenn man in eine Glocke, die Arsenikwasserstoffgas enthält, über Quecksilber Chlorgas einlässt, so entzündet sich jede hineinkommende Gasblase, es bildet sich Chlor-

wasserstoffsäure, und es entsteht ein brauner Rauch, welcher fein vertheiltes reducirtes Arsenik ist.

Diese Gasart wird weder von einem Aufguss von Galläpfel, noch vom Schwefelwasserstoffgas, noch von den Schwefelkalien verändert. Sie wird aber nach Stromeyer's Versuchen von Salpetersäure, Königswasser, wässrigem Chlor und kochendheisser Schwefelsäure zersetzt, und giebt nach der Zersetzung, je nachdem die Menge des Sauerstoffs mehr oder weniger hinreichend war, Wasser und Arsenik, arsenige Säure oder Arseniksäure. Von Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Essigsäure u. m. a. wird sie nicht verändert. Alle Metallsalze und Oxyde, die den Sauerstoff weniger fest behalten, werden davon reducirt, und das Arsenik wird theils metallisch ausgeschieden, theils als arsenige Säure niedergeschlagen. Nach Soubeiran zersetzt dieses Gas auf nassem Wege nicht die Salze solcher Metalle, welche von Säuren unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst werden. Aus den Auflösungen der edlen Metalle, z. B. von Silber und Gold, wird das Metall gefällt, indem sich sowohl Arsenik als Wasserstoff oxydiren und auflösen. In den Auflösungen der unedlen Metalle dagegen wird nur der Wasserstoff oxydirt, und das Arsenik schlägt sich mit dem vom Wasserstoff reducirten Metall nieder. Zur Prüfung der Reinheit des Gases nimmt man am besten eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Enthält das Gas Wasserstoffgas eingemengt, so bleibt dieses unabsorbirt zurück. Unter den Metallsalzen, die dieses Gas zersetzen, zeichnet sich ferner Quecksilberchlorid (Sublimat) aus; man kann dadurch in anderen Gasarten einen Gehalt von Arsenikwasserstoffgas entdecken, auch wenn dieses nur $^1/_{10000}$ davon ausmacht. Wenn das Gas mit diesem Salze in Berührung kommt, so scheidet sich sogleich ein Häutchen von arseniger Säure, mit Quecksilberchlorür vermischt, ab. Dieses Häutchen bedeckt sich darauf mit einer metallischen Lage, welche aus Quecksilber und Arsenik besteht, und welche allmälig dunkler wird. Nachdem die gegenseitige Einwirkung des Gases und der Flüssigkeit aufgehört hat, bleiben die mit dem Arsenikwasserstoffgas vermengt gewesenen fremden Gase zurück, und das Arsenik befindet sich in der Auflösung als arsenige Säure, wenn die Menge des Quecksilbersalzes hinreichend gewesen

ist; war aber dieses nicht der Fall, so wird das Gas nur unvollkommen zersetzt; werden sie dann zusammen geschüttelt, so erhält man ein Amalgam von Quecksilber und Arsenik. Es treffen gleiche Zersetzungserscheinungen ein, wenn das Gas in Blasen durch eine Auflösung des Sublimats geleitet wird. Die Zersetzung geschieht augenblicklich, wenn die Auflösung concentrirt ist.

Das Arsenikwasserstoffgas wird nicht von Alkohol oder Aether verändert. Fette Oele condensiren eine geringe Menge davon, wobei sie eine dunklere Farbe und grössere Consistenz annehmen. Unter den flüchtigen Oelen wirkt das Terpenthinöl besonders stark darauf. Das Oel wird dick, milchig, röthet das Lackmuspapier und setzt eine Menge kleiner weisser Krystalle ab, die, wenn sie auf glühenden Kohlen verbrannt werden, sowohl nach Arsenik, als nach Terpenthin riechen.

Das Arsenikwasserstoffgas besteht aus 1 Atom Arsenik und 3 At. Wasserstoff, AsH^3, und enthält 98,05 proc. Arsenik und 1,95 proc. Wasserstoff.

Verbindungen des Schwefels mit Arsenik. Das Arsenik kann, so wie das Selen und der Phosphor, mit Schwefel in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Der Schwefel erhält davon eine dunklere Farbe, bleibt nach dem Erkalten lange weich, und giebt pulverisirt ein gelberes Pulver, als reiner Schwefel. Je mehr Arsenik er enthält, um so schöner wird die Farbe des Pulvers. Destillirt man ein solches Gemische, so geht erst Schwefel über, und nachher wird das Destillat mehr und mehr arsenikhaltig. Diess beweist nicht, dass Schwefel und Arsenik nicht in bestimmten Verhältnissen verbunden werden können, sondern nur, dass alle bestimmten Verbindungen zwischen Schwefel und Arsenik von geschmolzenem Schwefel aufgelöst werden können. Wir kennen davon fünf bestimmte Verbindungen, nämlich:

1. *Schwarzes Schwefelarsenik*, welches man erhält, wenn die rothe Schwefelungsstufe oder das Realgar mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt wird, wobei sich das Realgar in ein schwarzes, etwas in's Bräunliche ziehende, Pulver verwandelt. Nach dem Auswaschen und Trocknen ähnelt es dem braunen Bleisuperoxyd. In Destillationsgefässen erhitzt, wird es zerlegt; es sublimirt sich

erst gewöhnliches Schwefelarsenik, und dann kommt metallisches Arsenik. Bei gewöhnlicher Temperatur verändert es sich nicht in der Luft, es entzündet sich aber leicht bei einem Wärmegrad, der noch nicht bis $+100^{\circ}$ geht. Es besteht aus 1 At. Schwefel und 6 Doppelatomen Arsenik, $As^6 S$, und enthält 96,56 proc. Arsenik und 3,44 proc. Schwefel.

2. *Unterarseniges Sulfid.* Man erhält dieses, wenn Schwefel mit metallischem Arsenik oder mit arseniger Säure, die in Ueberschuss zugesetzt worden sind, zusammengeschmolzen wird. Wenn der Schwefel und das Arsenik rein sind, so erhält man eine geschmolzene Masse, die nach der Abkühlung durchsichtig, schön rubinroth ist (Arsenikrubin), und die unverändert überdestillirt werden kann. Diese Verbindung kommt im Mineralreiche krystallisirt vor, und wird in der Mineralogie Realgar genannt. Es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 2 Atomen Schwefel, $\overset{''}{As}$, sein At. wiegt 1392,414 und es enthält 70,03 proc. Arsenik und 29,97 proc. Schwefel. Es verbindet sich mit Schwefelbasen zu eignen Schwefelsalzen, die in Wasser gewöhnlich schwerlöslich sind. Seine Sättigungscapacität ist gleich der Hälfte seines Schwefelgehalts. Das Realgar wird zur Bereitung des sogenannten indischen Weiss-Feuers angewandt, welches man erhält, wenn ein inniges Gemenge von 24 Theilen Salpeter, 7 Theilen Schwefelblumen und 2 Theilen Realgar entzündet wird. Das Feuer dieses Gemenges ist ganz farbenlos. Eine damit gefüllte Büchse, 10 Zoll im Durchmesser, die an der Seeküste angezündet war, gab ein Feuer, welches auf der See in einem Abstand von 40 Seemeilen gesehen werden konnte. Es wird auch zuweilen angewandt, um auf dem Theater Feuer von ungewöhnlichem Glanz hervorzubringen.

3. *Arseniges Sulfid* (*Auripigment*) wird erhalten wenn eine Auflösung von arseniger Säure in Chlorwasserstoffsäure mit Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist schön citrongelb und in Säuren unauflöslich, wird aber von Salpetersäure und von Königswasser zersetzt. In verschlossenen Gefässen erhitzt, schmilzt es erst und wird darauf sublimirt. Wird es in offenen Gefässen erhitzt, so brennt es mit einer blassblauen, schwachen Flamme, mit dem Geruch nach schwefliger Säure und weissem Rauch. In

In einem Kolben erhitzt, giebt es ein wenig sublimirte arsenige Säure, die auf Kosten der im Gefässe befindlichen Luft gebildet wird. Diese Verbindung kommt in Massen von biegsamen, gelben, glänzenden Blättern, bisweilen mit kleinen Antheilen der vorhergehenden gemengt, in der Natur krystallisirt vor.

Das durch Schwefelwasserstoffgas gebildete arsenige Sulfid ist in einem gewissen Grade mit gelber Farbe in Wasser löslich. Diese Lösung erhält man am besten, wenn man eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Wird dagegen der Flüssigkeit zuvor Chlorwasserstoffsäure zugemischt, so bleibt das Sulfid nicht aufgelöst und ein bereits aufgelöstes kann dadurch gefällt werden, besonders wenn man die Flüssigkeit durch Verdunsten concentrirt.

Das arsenige Sulfid gehört zu den stärkeren Sulfiden; es absorbirt Ammoniakgas und verwandelt sich damit in ein blassgelbes Pulver; es wird von allen alkalischen Flüssigkeiten aufgelöst und treibt mit Hülfe der Wärme aus den Lösungen der kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, indem sich eine Auflösung von arsenigsaurem Kali und Sulfarsenit von Kalium bildet, wie ich bei den Schwefelsalzen noch näher auseinanderzusetzen Gelegenheit haben werde. — Das arsenige Sulfid besteht aus einem Doppelatom Arsenik und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{As}$, sein At. wiegt 1543,579 und enthält 60,90 proc. Arsenik und 39,10 proc. Schwefel; seine Sättigungscapacitat ist $^2/_3$ von seinem Schwefelgehalt.

4. *Arseniksulfid.* Man erhält es durch Fällung einer etwas concentrirten Auflösung von Arseniksäure mit Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung von arseniksaurem Kali mittelst dieses Gases, und durch Fällung des dabei gebildeten Schwefelsalzes mit Chlorwasserstoffsäure. Man erhält einen, der vorhergehenden Schwefelungsstufe so ähnlichen Niederschlag, dass er dem Ansehen nach nicht davon unterschieden werden kann, ausser etwa durch eine etwas hellere Farbe. Es schmilzt viel schwerer als Schwefel, und erhält nachher eine dunklere, röthliche Farbe. Es sublimirt sich unverändert zu einer zähe fliessenden, rothbraunen, nicht im mindesten krystallinischen Masse, welche, erkaltet, durchsichtig und schwach gelbroth

ist. Wird es vor dem Schmelzen mit Alkohol gekocht, so löst dieser Schwefel daraus auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt, und das Schwefelarsenik bekommt eine tiefere Farbe. Noch nass auf ein Lackmuspapier gelegt, gegen welches man den Dampf von kochendem Wasser strömen lässt, röthet es das Papier; oder mit Lackmusinfusion gekocht, wird diese roth, geht aber beim Erkalten meist wieder in Blau zurück. Es wird leicht von den Hydraten der Alkalien, von concentrirtem, kaustischem Ammoniak (verdünntes hinterlässt Schwefel) und von den Hydraten der alkalischen Erden aufgelöst; aus den Wasserstoffsulfidsalzen treibt es den Schwefelwasserstoff mit Aufbrausen aus, und aus sowohl neutralen als zweifach kohlensauren Salzen treibt es die Kohlensäure im Kochen aus, und um so leichter, je concentrirter die Auflösung ist. Es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik und 5 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\bar{A}s}$, sein Atom wiegt 1945,909, und enthält 48,3 proc. Arsenik und 51,7 proc. Schwefel; seine Sättigungscapacität ist $^2/_5$ und vorzugsweise $^3/_5$ von seinem Schwefelgehalt.

5. *Arsenikübersulfid.* Diese höchste Schwefelungsstufe des Arseniks entsteht durch Fällung einer neutralen Auflösung von Arseniksulfid-Schwefelkalium oder Schwefelnatrium mit Alkohol und Abdestillation der Hälfte oder höchstens $^2/_3$ des Alkohols von der filtrirten spirituösen Flüssigkeit, wo sich bei der langsamen Abkühlung Gruppen von gelben, glänzenden Krystallschuppen absetzen, welche oft die ganze Flüssigkeit erfüllen, obgleich ihre Gewichtsmenge nur sehr geringe ist. Diese Krystallschuppen enthalten immer zugleich kleine Mengen von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium. Sie schmelzen fast eben so leicht wie Schwefel. Aus der übrigen Flüssigkeit setzt sich oft beim langsamen Abdampfen eine niedrigere Schwefelungsstufe des Arseniks mit rother Farbe ab. — Diese höchste Schwefelungsstufe des Arseniks enthält 26,61 proc. Arsenik und 79,39 proc. Schwefel, was anzuzeigen scheint, dass darin ein einfaches Arsenikatom mit 9 At. Schwefel verbunden ist, $As\,S^9$.*)

*) Es möchte hier eine passende Stelle sein, zu erinnern, wie nothwendig es ist, über die Feststellung einer besseren deutschen Nomenclatur für die elektronegativen Schwefelverbindungen und die

Phosphorarsenik. Mit Phosphor verbindet sich das Arsenik leicht, wenn sie zu gleichen Theilen in einer gläsernen Retorte oder unter Wasser zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist schwarz, glänzend, spröde und muss unter Wasser aufbewahrt werden.

Chlorarsenik. Wird metallisches Arsenik mit Queck-

Schwefelsalze übereinzukommen. Im Schwedischen ist diese Nomenclatur ganz einfach und consequent nach der der Sauerstoffverbindungen gebildet. Der Sauerstoff heisst Syre, eine Sauerstoffsäure Syra, eine elektronegative Schwefelverbindung Svafla; z. B. Arseniksyra, Arseniksäure, Arseniksvafla, das der Arseniksäure entsprechende Schwefelarsenik. Arseniksaures Kali heisst arseniksyrad Kali; das entsprechende Schwefelsalz arseniksvaflad Svafelkalium. Die Schwefelwasserstoffsäure heisst Vätesvafla, der Schwefelkohlenstoff Kolsvafla, und ihre Schwefelsalze vätesvaflade und kolsvaflade Salter. Analog sind die Namen der entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen. Die dem Worte Säure analoge Uebersetzung von Svafla wäre Schwefle, also z. B. Arsenikschwefle, Wasserstoffschwefle etc., ferner arsenikschwefles Kalium (statt Schwefelkalium), wasserstoffschwefle, kohlenschwefle Salze etc. — Wiewohl die aus der Entdeckung der Schwefelsalze hervorgegangenen neuen Ansichten die Bildung neuer Namen der Art rechtfertigen könnten, wie ungewohnt sie auch anfangs dem Ohre klingen würden, so mochte ich es doch nicht, ohne eine allgemeine Uebereinkunft, versuchen, von solcher Nomenclatur in diesem Werke Anwendung zu machen, und habe daher, als vorläufige Aushülfe, die Namen der elektronegativen Schwefelverbindungen in der Art gebildet, wie die obigen Namen für die Schwefelungsstufen des Arseniks, und die schon an mehreren Stellen im Vorhergehenden vorkommenden Namen ähnlicher Körper zeigen; demzufolge also das Wort Sulfid, wie schon Th. I. p. 212. festgestellt wurde, eine elektronegative Schwefelverbindung, und Sulfuret eine Schwefelbase bezeichnet. Die Namen der Schwefelsalze dagegen werde ich vorläufig ganz nach der lateinischen Nomenclatur bilden, nach folgenden Beispielen: Sulfarseniat von Kalium*), Sulfarsenit von Ammonium**), Hyposulfarsenit von Blei***). — Sulfhydrat von Ammonium (Hydrothionammoniak), Sulfocarbonat von Natrium****). — Nur dann, wenn ein Metall mehrere Schwefelbasen bildet, wird es nöthig, im Namen der letzteren das Wort Sulfuret anzuwenden, wie z. B. Sulfarseniat von Eisensulfuret, oder von Eisensesquisulfuret; Sulfantimoniat von Kupfersulfuret, oder von Kupferbisulfuret. — Alles dasselbe gilt für die entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen. W.

*) $\overset{\prime}{K}\,\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$. **) $\overset{\prime}{\bar{N}\bar{H}^4}\,\overset{\prime\prime\prime}{As}$. ***) $\overset{\prime}{Pb}\,\overset{\prime\prime}{As}$. ****) $\overset{\prime}{Na}\,\overset{\prime\prime}{C}$.

silberchlorür vermischt und destillirt, so erhält man ein dunkelbraunes, in dünnen Lagen braun oder brandgelb durchscheinendes Sublimat, und in der Retorte bleibt ein Arsenikamalgam. Das Sublimat besteht aus Quecksilberchlorür und Arsenikchlorür. In Wasser ist es unauflöslich. Kaustisches Kali löst arsenige Säure daraus auf, unter Bildung von Chlorkalium und Arsenikamalgam. Es enthält weniger Chlor, als dem Sauerstoffgehalte in der arsenigen Säure proportional ist.

Arseniksuperchlorür. Es entsteht bei der bei gewöhnlicher Temperatur von selbst eintretenden Verbrennung von Arsenik in Chlorgas. Man erhält es ferner durch Destillation eines Gemenges von 1 Th. Arsenik mit 6 Th. Quecksilberchlorid, oder nach L. Gmelin durch Destillation von arseniger Säure mit Kochsalz und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure. Es destillirt als eine farblose, ölartige, sehr schwere Flüssigkeit über. Es raucht an der Luft, erstarrt noch nicht bei —29° und siedet bei 132°. In seiner Zusammensetzung ist es der arsenigen Säure proportional, es besteht aus 1 Doppelatom Arsenik nnd 3 Doppelatomen Chlor, $As€l^3$. Von Wasser wird es in arsenige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Mit Hülfe von Wärme löst es sowohl Schwefel als Phosphor auf, welche sich jedoch beim Abkühlen wieder ausscheiden. Es absorbirt sein 10faches Volumen Chlorkohlenoxydgas, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder entbunden wird. Es verbindet sich mit Terpenthinöl, Baumöl und Colophonium. — Es ist nicht bekannt, ob es ein der Arseniksäure proportionales Arseniksuperchlorid gebe; durch Destillation von Kochsalz mit arseniksaurem Kali und Schwefelsäure ist es nicht zu erhalten.

Arseniksuperbromür. Arsenik mit Brom in Berührung gebracht, vereinigen sich, nach den Versuchen von Serullas, unter Feuerentwickelung. Man wirft nach und nach pulverförmiges Arsenik in Brom und wenn bei neuem Zusatz keine Entzündung mehr eintritt, wird die Masse destillirt. Das Bromür geht als eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit über und krystallisirt in der Vorlage. Unter +20° ist es starr, zwischen +20° und 25° wird es flüssig. Bei +220° siedet es. Bei Abkühlung seines Gases krystallisirt es in langen Prismen. Es raucht wenig an der Luft, zieht aber

Feuchtigkeit daraus an. Von vielem Wasser wird es in arsenige Säure, die sich absetzt, und in aufgelöst bleibende Bromwasserstoffsäure zersetzt. Zusammensetzung $= As\,Br^3$.

Arseniksuperjodür. Um diese Verbindung darzustellen, digerirt man, nach Plisson, 3 Th. fein gepulvertes Arsenik mit 10 Th. Jod und 100 Th. Wasser, so lange als noch Jod zu riechen ist. Die klar abgegossene Flüssigkeit wird abgedampft; bei einer gewissen Concentration erhält man rothe Krystalle von Arseniksuperjodür. Um es wasserfrei zu erhalten, muss man bis zur Trockne verdunsten und die Masse bis zum Schmelzen erhitzen. Nach dem Erkalten ist es schön ziegelroth und im Bruch krystallinisch. Es lässt sich grossentheils ohne Zersetzung sublimiren. Es kann sich mit einer noch grösseren, noch nicht bestimmten Menge Jods verbinden. Von vielem Wasser wird es ohne Rückstand aufgelöst; lässt man es aber mit wenigem Wasser digeriren, so wird es zersetzt. Es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure, die sich auflöst, und es scheiden sich weisse Krystallschuppen ab, die, nach Plisson, aus veränderlichen Proportionen arseniger Säure, Arseniksuperjodür und Wasser bestehen. Gelinde erhitzt, verliert diese Verbindung das Wasser und wird gelb; bei höherer Temperatur sublimirt sich zuerst Jodarsenik und darauf arsenige Säure.

Arseniksuperfluorür. Es wird erhalten, wenn ein Gemenge von Flussspath, arseniger Säure und Schwefelsäure destillirt wird, wobei eine farblose, rauchende Flüssigkeit übergeht, welche sich mit Wasser in Arsenik-Fluorwasserstoffsäure und arsenige Säure zersetzt. Von Glas wird sie vollkommen zersetzt, es entweicht Fluorkieselgas und arsenige Säure bleibt zurück. Ihr spec. Gewicht ist, nach Unverdorben, welcher diese Verbindung zuerst untersuchte, 2,73.

Selenarsenik erhält man, wenn metallisches Arsenik in schmelzendem Selen aufgelöst wird. Die Verbindung schmilzt leicht, ist schwarz von Farbe und weniger flüchtig, als jeder ihrer Bestandtheile, weshalb der Ueberschuss des einen oder des anderen durch Sublimiren abgeschieden werden kann. In der Rothglühhitze geräth es in's Kochen und giebt ein Sublimat, welches Selenarsenik im Maximum zu sein scheint; das Rückständige fliesst nachher bei fortgesetztem, gelindem

Glühen ohne Aufwallung. In voller Weissglühhitze destillirt auch dieses in Tropfen über. Nach der Abkühlung ist es schwarz, mit einem Stich in's Braune, mit spiegelglänzender Oberfläche und glasigem glänzenden Bruch.

Arsenikmetalle. Das Arsenik vereinigt sich leicht mit den Metallen. Die geschmeidigen werden, in Verbindung damit, spröde und die schwerschmelzbaren leichtflüssiger.

Arsenikkalium und *Arseniknatrium.* Das Arsenik verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium. Die Verbindung geschieht mit starker Entwickelung von Wärme. In Wasser gelegt, wird sie zersetzt, das Kalium oder Natrium wird zu Alkali oxydirt, es entwickelt sich Arsenikwasserstoffgas und Arsenik scheidet sich in braunen Flocken ab.

Das Arsenik scheint die stärkeren Salzbasen zersetzen zu können. Kocht man metallisches Arsenik mit einer concentrirten Kalilauge, so wird das Metall, bei einer gewissen Concentration, zu Säure oxydirt und es entwickelt sich Wasserstoffgas. Wenn fein pulverisirtes Arsenik in einer Retorte mit Kalihydrat zusammengeschmolzen wird, so entwickelt sich anfangs ein wenig Wasserstoffgas, die Masse schwillt auf, wird äusserlich, wo die Hitze am stärksten gewirkt hat, braun und in ihrem Innern schwarz. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sie nicht Arsenikkali ist, sondern ein Gemenge von arseniksaurem Kali und Arsenikkalium. Wird diese Masse herausgenommen und mit Wasser angefeuchtet, so zerfällt sie darin und entwickelt während einiger Augenblicke Arsenikwasserstoffgas; die Masse besteht dann aus einem Gemenge von Kali und arseniksaurem Kali mit Arsenik. Dieses wurde zuerst von Gehlen wahrgenommen, welcher, der unerwarteten Entwickelung jenes Gases ausgesetzt, ein Opfer dieses Versuchs wurde und nach achttägigen fürchterlichen Plagen starb. Gay-Lussac hat die von Gehlen erhaltenen Resultate wiederholt und bestätigt. Er glaubt, dass man bei der Einwirkung des Arseniks auf das Alkali darum kein Arsenikwasserstoff erhalte, weil die Temperatur so hoch sei, dass dieses Gas zersetzt werde. Gay-Lussac fand, dass, wenn man Dämpfe von Arsenik über glühenden kaustischen Baryt leitet, jenes mit der Erde sich verbindet; aber die Verbindung giebt nicht Arsenikwasserstoff, wenn man sie anfeuchtet. Das Verhalten des Arseniks zu

andern Basen ist nicht untersucht. Das Arsenik verjagt die Kohlensäure nicht, wenn es mit einem kohlensauren Alkali gebrannt wird. Die neusten Untersuchungen über diesen Gegenstand sind von Soubeiran. Die Resultate seiner Versuche bringen diese Verhältnisse mit dem, was wir schon früher wussten, in besseren Einklang. Wird Arsenik mit geschmolzenem und wasserhaltigem Kalihydrat erhitzt, so bildet sich theils arsenigsaures Kali, indem Wasser zersetzt wird, und theils arsenikfreies Wasserstoffgas, wie Gehlen fand. Die Masse ist, wenn die Gasentwickelung aufhört, braun, und das Braune ist Arsenikkalium, welches beim Aufgiessen von Wasser eine Entwickelung von Arsenikwasserstoff veranlasst. Die Zersetzung hat demnach einem Theil nach darin bestanden, dass das Arsenik, gleich Schwefel, Chlor u. a., arsenigsaures Kali und Arsenikkalium gebildet hat. Wenn man, nach aufgehörter Wasserstoffgas-Entwickelung, die Masse bis zum vollen Glühen erhitzt, so geht die Zersetzung auf letztere Weise noch weiter, das arsenigsaure Kali verwandelt sich in arseniksaures, und es wird Arsenik theils frei und sublimirt, theils wirkt er auf unzersetztes Kali und bildet arseniksaures Kali und Arsenikkalium. Indessen fängt die Zersetzung des arsenigsauren Salzes nicht eher als bei anfangender Glühhitze an. Mit Natronhydrat ist die Einwirkung weit schwächer, und es bildet sich weniger Arseniknatrium. Mit den alkalischen Erden ist die Wirkung sehr unvollständig, selbst wenn man über sie in glühendem Zustande gasförmiges Arsenik leitet. Man erhält nur arsenigsaures Salz, und die Masse ist von einer gewissen Menge Arsenik-Verbindung des Erde-Radikals gefärbt, die beim Aufgiessen von Wasser nur sehr wenig Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

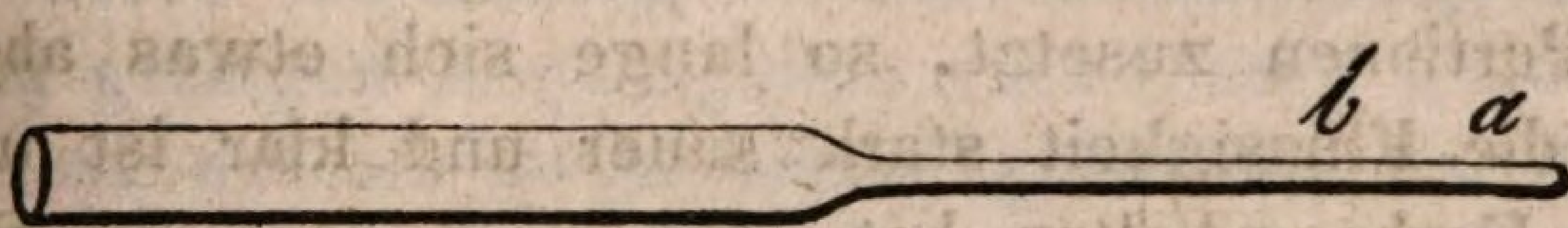
Arsenikaluminium. Es entsteht, wenn man die beiden Bestandtheile bis zum Glühen mit einander erhitzt. Die Vereinigung geht unter Feuererscheinung vor sich. Die Verbindung ist dunkelgrau, pulverförmig, nimmt beim Reiben dunkeln Metallglanz an, und riecht schwach nach Arsenikwasserstoffgas. In kaltem Wasser entwickelt sie nur langsam Arsenikwasserstoffgas; beim Erwärmen entwickelt sich das Gas ganz rasch.

Arsenikberyllium. Es bildet sich, unter Feuererscheinung, wie das vorhergehende. Es ist ein graues Pulver, welches in Wasser Arsenikwasserstoffgas entwickelt.

Wird Arsenik mit *fetten Oelen* gekocht, so erhält man eine dunkele pflasterähnliche Masse, die einen sehr unangenehmen Geruch verbreitet.

Auf Pflanzen und auf lebende Thiere wirkt dieses Metall, ohne Ausnahme, wie ein zerstörendes Gift. Die Arseniksäure und nach ihr die arsenige Säure sind die giftigsten Verbindungen dieses Metalls. Ihre Salze und die Schwefel-Verbindungen sind es in weit geringerem Grade. Es ist eine für Jeden nützliche Kenntniss, die Erscheinungen zu kennen, welche den Verdacht erregen können, dass eine Vergiftung mit diesem gefährlichen Metalle statt gefunden habe, und die Mittel zu wissen, die man dagegen versuchen muss. Die Symptome, welche von einer gefährlichen Dosis Arsenik erzeugt werden, fangen ungefähr eine Viertelstunde nach dem Verschlucken des Giftes an. Zuerst fühlt der Leidende Schmerzen im Magen mit Angst begleitet, danach kommt eine brennende Hitze im Magen und den Gedärmen, mit einem beinahe nicht zu stillenden Durst; alsdann stellen sich nach einander Erbrechen, fürchterliche Kolikschmerzen und bisweilen ein gewaltiger Durchfall ein, wobei der Mastdarm die Oberhaut verliert und angefressen wird; kalter Schweiss, Ohnmachten, peinlicher Krampf in Armen und Beinen, Besinnungslosigkeit, Zuckungen und endlich der Tod. Dieser schreckliche Zustand kann oft 5 bis 10 Stunden und darüber dauern. Der todte Körper schwillt stark auf, und wenn er blutvoll war und die Jahreszeit warm ist, kommt er schnell in eine stinkende Fäulniss, woran jedoch das Arsenik eigentlich keinen Theil hat. Bei der Leichenöffnung findet man das innere Häutchen des Magens entzündet, hier und da angefressen und zerstört; es ist jedoch nicht ohne Beispiel, dass es Arsenikvergiftungen gegeben hat, wobei keine inflammatorischen Zufälle sichtbar gewesen sind. Die Gefässe des Gehirns sind mit Blut überfüllt, und nicht selten ist eins oder das andere davon geborsten, so dass sich hier im Gehirn ganz dieselben Erscheinungen wie beim Schlagfluss, obgleich in höherem Grade, zeigen. Da die Gesetze Leben für Leben fordern, so ist es nöthig, dass alle diese Zeichen einer geschehenen Vergiftung auch durch die wirkliche Anwesenheit des Giftes in dem Inhalte des Magens und der Gedärme, oder in den Stoffen, deren sich der Kranke durch das Erbre-

chen entledigt hat, bestätigt werde. Man sucht dann zuerst die arsenige Säure in fester Form auf, und entdeckt sie dabei öfters in Gestalt feinerer oder gröberer, weisser Körner. Man untersucht, ob sich solche Körner in den Contentis befinden, auf die Weise, dass der ganze Inhalt des Magens und der Gedärme in Wasser gelegt und damit angerührt wird, wo dann die Arsenikkörner eher als die anderen Substanzen zu Boden sinken und gesammelt werden können. Man untersucht auch die innere Haut des Magens, besonders die am meisten inflammirten Stellen, ob sich keine Körner von arseniger Säure daran festgesetzt haben. Um zu erkennen, dass diese Körner auch gewiss arsenige Säure sind, so ist keine Probe zuverlässiger und leichter zu bewerkstelligen, als ihre Reduction zu Metall. Man verfährt dabei auf die Weise, dass man ein Stück Barometerröhre in eine feinere Röhre von dem Durchmesser einer dicken Stricknadel



auszieht und die feinere Röhre einige Zoll weit von der Ausziehungsstelle zuschmilzt. In das zugeschmolzene Ende *a* bringt man dann ein Korn der auf arsenige Säure verdächtigen Substanz, und darauf schüttet man bis zu *b* Pulver von Kohle, welche man kurz zuvor in der Löthrohrflamme ausgeglüht hat, so dass alle Feuchtigkeit daraus verjagt worden ist; oder besser, man lässt, weil das Kohlenpulver beim Erhitzen so leicht hervorgeblasen wird, einen oder zwei Kohlensplitter in die Röhre fallen. Hierauf hält man dieselbe auf eine solche Art horizontal in die Flamme einer Spirituslampe, dass *a*, worin das Arsenikkorn liegt, ausserhalb der Flamme bleibt. Wenn nun die Kohle bei *b* glüht, so wird auch *a* in die Flamme gebracht, wobei die arsenige Säure in Gas verwandelt, und während ihres Durchganges durch die glühende Kohle reducirt wird. Das metallische Arsenik condensirt sich in der schmalen Röhre gleich da, wo sie aus der Flamme tritt, in Gestalt eines glänzenden, dnnkel metallischen Ringes, welcher durch gelinde Erhitzung noch weiter vorgetrieben und mehr angesammelt werden kann, wodurch er noch spiegelnder und heller wird. Man schneidet die Röhre vor der Stelle, wo das Metall sitzt, ab,

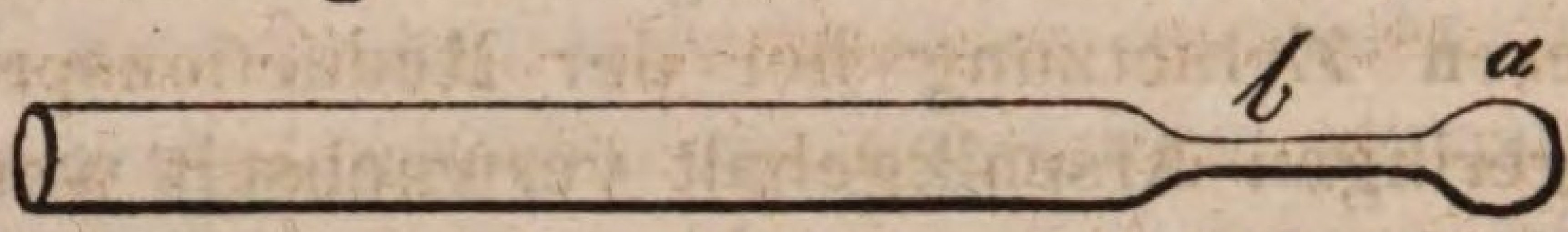
und erhitzt sie dann, während man in einigem Abstande die Nase darüber hält, wobei sich der Arsenikgeruch stark und deutlich zu erkennen giebt. Diese Probe kann mit so kleinen Mengen angestellt werden, dass ein jedes Korn arseniger Säure, wenn es nur so gross ist, dass es von der Stelle, wo es liegt, in die Röhre gebracht werden kann, hinreichend ist, um ein zuverlässiges Resultat zu geben.

Ist die Vergiftung mit Arseniksäure oder mit aufgelöster arseniger Säure geschehen, oder ist das Gift sehr fein gepulvert gewesen, so ist das Aufsuchen der festen Säure ohne Erfolg. Man zerschneidet dann die Häute des Magens und legt sie in die Flüssigkeit, die man mit einigen Drachmen ätzendem Kali kocht, um alle arsenige Säure, die sich vielleicht darin befinden möchte, aufzulösen. Die erhaltene Auflösung wird filtrirt, bis zum Kochen erhitzt und unter fortwährendem Kochen mit Salpetersäure gemischt, die man in kleinen Portionen zusetzt, so lange sich etwas abscheidet und bis die Flüssigkeit stark sauer und klar ist und eine hellgelbe Farbe erhalten hat. Sie wird dann bei Siedhitze filtrirt, nachher beinahe, aber nicht völlig, mit kohlensaurem Kali gesättigt und bis zum Kochen erhitzt, um die Kohlensäure zu verjagen; dann wird sie mit klarem Kalkwasser, so lange sich ein Niederschlag zeigt, gekocht. Das Kalkwasser sättigt erst die überflüssige Säure und schlägt sich darauf mit der arsenigen Säure als arsenigsaurer Kalk, und mit Phosphorsäure, nebst anderen in der Salpetersäure aufgelösten thierischen Stoffen, nieder. Wenn man, statt die Säure mit Kalkwasser zu sättigen, zuerst kaustisches Ammoniak zusetzt, bis dass die Flüssigkeit alkalisch wird, und darauf Kalkwasser zugiesst, so entsteht kein Niederschlag, weil die arsenigsaure Kalkerde von Ammoniaksalzen aufgelöst erhalten wird. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, mit warmem Wasser gewaschen und getrocknet. Er wird jetzt mit der Hälfte seines Gewichts feingeriebener verglaster Borsäure gemischt, in eine kleine gläserne Retorte, oder, was noch besser ist, in eine, an einem Ende zugeblasene, gläserne Röhre gelegt, wo er zum völligen Glühen erhitzt wird. Die Borsäure treibt die arsenige Säure aus, die, wenn sie vorhanden war, vom Kohlenstoff zu Arsenikmetall reducirt wird und sich in der gläsernen

Röhre etwas über der glühenden Mischung sublimirt. Die gläserne Röhre überzieht sich da mit einem spiegelglänzenden Metallüberzug, oder, wenn die Quantität sehr geringe war, mit einem grauen Mehl, welches mit Behutsamkeit herausgenommen, und, auf Papier mit einem harten Körper, z. B. Eisen oder Glas, gerieben, metallischen Glanz annimmt. Wird das Papier angezündet und lässt man es glimmen, so riecht man den Geruch von verflüchtigtem Arsenik. Dieses Verfahren wurde zuerst von Valentin Rose angegeben, und wird als die beste Methode, die Gegenwart des Arseniks in medicolegalen Fällen zu bestätigen, angesehen. Bei dieser Probe wird durch Kalkwasser fast immer ein Niederschlag erhalten, die Flüssigkeit mag arsenige Säure enthalten oder nicht. Dieser Niederschlag ist dann theils phosphorsaure Kalkerde, theils eine Verbindung von Kalk mit thierischen Stoffen, deren Zersetzung bei der Reductionsprobe leicht mit einem geringen Arsenikgehalt verwechselt werden kann. Ich habe es deshalb zweckmässig gefunden, die Probe auf folgende Art anzustellen: Die Contenta und der zerschnittene Magen werden auf die angeführte Art mit kaustischem Kali gekocht, die Flüssigkeit wird mit Salzsäure (nicht mit Salpetersäure) übersättigt, filtrirt, und durch dieselbe dann ein Strom von Schwefelwasserstoffgas geleitet. Enthielt die Flüssigkeit Arsenik, so wird sie nach einer Weile gelb, worauf sich Schwefelarsenik als ein gelbes Pulver niederschlägt. Ist der Arsenikgehalt sehr geringe, so wird die Flüssigkeit gelb, ohne gefällt zu werden, wird sie dann aber abgedampft, so scheidet sich Schwefelarsenik in dem Grade aus, als sich die Säure während des Verdampfens concentrirt.*) Die Flüssigkeit wird durch ein sehr kleines Filtrum filtrirt und das Schwefelarsenik wird ausgewaschen. Ist seine Menge so geringe, dass es nicht vom Filtrum abgenommen werden kann, so wird es mit Aetz-Ammoniak davon aufgelöst, welches dann auf einem Uhrglase verdampft wird, wobei jenes als

*) Wird die Flüssigkeit gelb, ohne dass sich beim Abdampfen Schwefelarsenik abscheidet, so darf diess nicht als Beweis für die Gegenwart von Arsenik betrachtet werden. Diese Färbung trifft fast immer ein, wenn die Flüssigkeit Salpetersäure enthält, welche, zu salpetriger Säure reducirt, die aufgelösten thierischen Stoffe gelb färbt.

Schwefelarsenik zurückbleibt und von dem Glase gesammelt werden kann. Es wird hierauf dadurch in Arseniksäure verwandelt, dass man dasselbe nach und nach in kleinen Portionen auf Salpeter wirft, welcher in einer an dem einen Ende zugeblasenen Glasröhre in geschmolzenen Zustand gebracht ist. Das Schwefelarsenik oxydirt sich mit geringem Aufbrausen und ohne Feuererscheinung, worauf das übrigbleibende Salz in einigen Tropfen oder in so wenig Wasser, als nöthig ist, aufgelöst, die Auflösung mit Kalkwasser im Ueberschuss versetzt und zum Kochen erhitzt wird, wodurch sich der arseniksaure Kalk besser sammelt. Er wird gelinde geglüht, hierauf mit frisch geglühter Kohle vermischt und in eine, an dem einen Ende zugeschmolzene und eine Strecke weit davon ausgezogene Glasröhre gelegt, so dass das Gemenge in *a* zu liegen kommt. Die Röhre wird zuerst ge-



linde zur Verjagung aller der Feuchtigkeit erhitzt, welche das Gemenge eingesogen haben könnte, und hierauf wird der Boden von *a* in der Löthrohrflamme bis zum anfangenden Schmelzen des Glases erhitzt. Das Arsenik wird dann reducirt und sammelt sich in dem schmalen Stücke *b* an, wo es über eine so geringe Fläche vertheilt ist, dass die geringsten Mengen erkannt werden können. Schwefelarsenik, welches nicht mehr als 1/10 Gran wiegt, ist hinreichend, um eine entscheidende Reactionsprobe zu geben. Man kann bei dieser Probe auch Borsäure zusetzen, welche bewirkt, dass die Reduction bei einer geringeren Hitze vor sich geht; da diese Säure aber immer schmilzt und sich aufbläht, so habe ich es am zweckmässigsten gefunden, sie nicht anzuwenden.

Zur Abkürzung dieser Probe, kann man das Schwefelarsenik mit kohlensaurem Natron mengen und in dem weiten Theil einer ähnlichen Röhre erhitzen, wie man zur Reduction der arsenigen Säure anwendet. Es bildet sich alsdann ein Schwefelsalz. Man lässt nun Wasserstoffgas durch die Röhre streichen, in der Art, dass man es durch den weiteren Theil einleitet und durch den abgeschnittenen engeren herausgehen lässt. Zugleich erhitzt man vermittelst der Weingeistlampe die Stelle, wo das Gemische liegt, bis zum starken Glühen. Das Arsenik wird reducirt, indem sich das Arseniksulfidsalz

in Wasserstoffsulfidsalz verwandelt, und setzt sich in den engeren Theil der Röhre metallisch ab. Es ist gut, hierbei einen kleinen Ueberschuss von Alkali anzuwenden.

Nach Liebig's Angabe kann das Schwefelarsenik eben so leicht reducirt werden, wie arsenige Säure, wenn man es in der pag. 76 abgebildeten Röhre mit kohlehaltigem Kalk, wie er durch starkes Glühen von weinsaurer Kalkerde in verschlossenen Gefässen erhalten wird, erhitzt. Man bringt zuerst das Schwefelarsenik in die Röhre und darüber den kohlehaltigen Kalk. Zuerst wird dieser bis zum Glühen erhitzt und alsdann das Schwefelarsenik, so dass dieses in Dampfgestalt durch ersteren hindurchgehen muss. Es bildet sich hierbei Kohlensäure und Schwefelcalcium, und das reducirte Arsenik setzt sich in einiger Entfernung in der Röhre ab.

Bei so scharfen Proben wie diese, wobei selbst kleine Spuren der Entdeckung nicht entgehen, muss man wohl überzeugt sein, dass die angewandten Reagentien kein Arsenik halten, indem es leicht der Fall ist, dass die Chlorwasserstoffsäure arsenikhaltig ist, weil die Schwefelsäure sehr häufig aus arsenikhaltigem Schwefel oder arsenikhaltigen Kiesen bereitet ist, in welchem Falle dann der Arsenikgehalt bei der Bereitung der Chlorwasserstoffsäure mit in diese übergeht. Man muss deshalb zuvor untersucht haben, ob sowohl die zur Entwickelung des Schwefelwasserstoffgases angewandte Schwefelsäure, als auch die Chlorwasserstoffsäure arsenikfrei seien, dadurch, dass man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchleitet.

Bei einer Vergiftung mit Arseniksäure reagirt das Schwefelwasserstoffgas nur schwierig und unvollständig. Man übersättigt dann die saure Flüssigkeit mit Sulfhydrat von Ammonium (Hydrothionammoniak), erwärmt sie eine Stunde lang gelinde, und fällt sie dann mit Chlorwasserstoffsäure, worauf der Niederschlag, welcher in diesem Falle auch nur Schwefel sein kann, auf die angeführte Weise behandelt wird. Enthielt er kein Arsenik, so bewirkt Kalkwasser keinen Niederschlag.

Ausserdem hat man noch mehrere Methoden, um die Gegenwart der arsenigen Säure zu entdecken, z. B. mit salpetersaurem Silberoxyd, welches mit arseniger Säure einen gelben Niederschlag giebt, wenn die Flüssigkeit genau mit

Ammoniak neutralisirt wird; mit der Arseniksäure dagegen giebt es einen braunen Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd, welches in der neutralisirten Flüssigkeit einen grünen Niederschlag von eigener Farbe (Scheele'sches Grün) erzeugt; aber diese und mehrere andere Proben sind unsicher, wenn organische Materien vorhanden sind. Phosphorsäure fällt das salpetersaure Silber mit derselben Farbe, wie die arsenige Säure, und Decocte von Zwiebeln und ungebranntem Kaffee, mit Alkali versetzt, geben mit Kupfersalzen grüne Niederschläge, welche dem Scheele'schen Grün ähnlich sind.

Nur allein die Reductionsprobe kann als sicher angesehen werden und sie macht alle andere überflüssig. Wenn diese nicht gelingt, so ist das Resultat immer unzuverlässig, auch wenn man bei der Behandlung des Kalkniederschlages, aus der Rose'schen Probe, auf Kohle vor dem Löthrohre den Arsenikgeruch zu erkennen glaubt; denn ein an diese Versuche wenig gewöhnter Untersucher kann oft im Geruch der in diesem Niederschlage enthaltenen thierischen Stoffe einen Arsenikgehalt zu erkennen glauben, der sich gar nicht darin befindet. — Ich muss jedoch dabei erinnern, dass kein Arzt oder Chemiker ein gesetzlich bestätigtes Zeugniss über eine solche Untersuchung, wobei Gift gefunden worden ist, abliefern sollte, wenn er nicht selbst beim Herausnehmen der Masse gegenwärtig gewesen, oder wenn sie nicht in Gegenwart gültiger Zeugen herausgenommen und sogleich mit den Siegeln und der Aufschrift dieser Zeugen versehen und bestätigt worden ist, um hierdurch allen Unterschleifen, die durch das Interesse einzelner Personen vielleicht veranlasst werden könnten, auszuweichen.

Wenn man den Verdacht hegt, dass ein plötzlich erkrankter Mensch Gift erhalten habe, so sind dreierlei Rettungsmittel zu versuchen: *a)* Brechmittel, die das Gift ausleeren; *b)* neutralisirende Mittel, die seine Giftigkeit aufheben oder vermindern, und *c)* einhüllende, welche die Gedärme gegen den Reiz des Gifts bedecken. Keines dieser Mittel darf versäumt werden. Man fängt mit Brechmitteln an, um die Ausleerung durch das Erbrechen zu erleichtern, welches das Gift gewöhnlich selbst hervorbringt; man giebt eine Menge lauwarmes Wasser oder Milch mit ein wenig Alkali versetzt,

um ihr einen ekelhaften Geschmack zu geben. Brechwurzel passt gegen die Vergiftung mit Arsenik besser als andere Brechmittel, weil sie die Reizbarkeit des Magens weniger erhöht. Aber man zieht öfters schwefelsaures Zinkoxyd vor, wegen seiner schnellen Wirkung, wobei das Arsenik nicht Zeit hat auf die inneren Häute des Magens zu wirken. Man muss das beim Erbrechen Ausgeleerte aufsammeln, um es untersuchen zu können, weil die grösste Menge des Gifts öfters auf diesem Wege fortgeht. Darauf werden neutralisirende Mittel gegeben; gegen das Arsenikgift sind diess die Alkalien oder schwefelwasserstoffhaltiges Wasser. Die ersteren verdienen den Vorzug, weil sie immer zur Hand sind, man braucht bloss auf gewöhnliche Asche kochendes Wasser zu giessen und die Lauge mit Milch oder mit einer etwas dicken Hafersuppe zu mischen, den Kranken davon recht viel verzehren zu lassen, und immer die Dose zu wiederholen, so oft sie durch Erbrechen wieder ausgeleert worden ist. In Ermangelung der Lauge, kann man sich einer Auflösung von harter Seife bedienen, die jedoch nicht so wirksam ist. Das Alkali verbindet sich mit der arsenigen Säure zu arsenigsaurem Kali, welches weit weniger giftig ist, wobei die Milch oder die Hafersuppe die Häute des Magens bekleidet und sie gegen den Reiz dieser schädlichen fremden Stoffe schützt. Ich kann nicht entscheiden, ob schwefelwasserstoffhaltiges Wasser, da wo es herbeigeschafft werden kann, dem Alkali vorzuziehen ist; denn es ist mir nicht bekannt, dass man die Giftigkeit des Salzes mit der des Schwefelarseniks verglichen hätte. Sollte diese Vergleichung zum Vortheile des letzteren ausfallen, so würde es vielleicht am besten sein, 15 bis 20 Gran Schwefelleber zu geben, welches man in sehr vielem, z. B. ¼ Berliner Quart, Wasser auflöst. Neben allem diesem muss man die einhüllenden Mittel nicht versäumen, unter welchen die Milch die erste Stelle einnimmt. Nachdem alle Lebensgefahr aufgehört hat, bleibt eine Empfindlichkeit in den Gedärmen zurück, die oft durch Unvorsichtigkeit und schlechte Behandlung den Tod zur Folge haben kann. Im Allgemeinen ist es weit leichter, alte als junge Leute zu retten, und unter Thieren hat man gefunden, dass sehr alte oft ohne bedeutende

Beschwerde Dosen vertragen, die junge Thiere von derselben Gattung schnell tödten.

4. Chrom. (*Chromium.*)

Das Chrom ist im Jahre 1797 von Vauquelin entdeckt worden; er fand es in einem sibirischen Minerale, dem sogenannten Rothbleierz, welches chromsaures Bleioxyd ist. Später fand man dieses Metall auch in mehreren anderen Mineralien, am reichlichsten im Chromeisen, einem in mehreren Ländern in bedeutender Menge vorkommenden Minerale, welches eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul ist, und gegenwärtig das Material zur technischen Darstellung der Chrom-Verbindungen ausmacht.

In metallischer Form wird das Chrom durch Reduction seiner Oxyde mit Kohlenpulver erhalten. Es hat eine bedeutende Verwandtschaft zum Sauerstoff, und seine Verbindungen damit werden nicht leicht wieder aufgehoben. Man kann es nicht in eine Kugel zusammengeflossen erhalten, weil es im höchsten Grade schwerflüssig ist. Das Metall ist weissgrau, etwas glänzend, spröde, und wird, nach Richter, vom Magnet schwach angezogen. Sein eigenth. Gewicht soll 5,9 sein. Es wird nicht leicht oxydirt und erhält sich unverändert in der Luft. Von Säuren wird es nur wenig angegriffen, selbst Königswasser löst unter fortgesetztem Kochen nur sehr wenig davon auf. Von Fluorwasserstoffsäure wird Chrom mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, besonders wenn die Wirkung der Säure durch Wärme unterstützt wird. Für sich verändert es sich unbedeutend im Feuer, selbst nicht in der Löthrohrflamme. Legt man grünes Chromoxyd in einen Kohlentiegel, und setzt dann denselben dem stärksten Gebläsefeuer aus, so backt das Oxyd zusammen, und erscheint dann mit einem graugelben, metallglänzenden, körnigen Ueberzug umkleidet, welcher Chrommetall ist. Das im Innern sich befindende Oxyd ist unverändertes grünes Chromoxyd, und wenn die Hitze hinlänglich stark und anhaltend gewesen ist, so besitzt die umgebende metallische Schale hinreichenden Znsammenhang, um die Ablösung und Abnahme des Oxyds davon zuzulassen. Wird zu diesem Reductions-Versuche zweifach chromsaures Kali angewendet, welches vor dem Einlegen in den Tiegel mit

mit etwas Zucker detonirt wurde, so erhält man nach der Reduction eine Masse, welche aussen porös, metallisch, silberweiss ist und sich zusammendrücken lässt, während sich inwendig eine harte, blassgrüne Masse von Chromoxyd und Kali befindet. Der weisse, poröse Ueberzug ist, wie der zuvor erwähnte gelbliche, metallisches Chrom; er ist nicht magnetisch, woraus hervorzugehen scheint, dass das von Richter erhaltene Metall eisenhaltig war; er leitet die Elektricität und löst sich mit Wasserstoffgasentwickelung in Fluorwasserstoffsäure auf, welches mit dem inwendig sitzenden Oxyde nicht der Fall ist.

Eine leichtere Darstellungsweise des metallischen Chroms ist von Liebig angegeben worden. Man erhitzt Chromchlorür in einem Strom von Ammoniakgas; es bildet sich Salmiak und Stickgas, und das Chrom bleibt in Gestalt eines chocoladebraunen Pulvers zurück. Diese Reduction gründet sich darauf, dass das mit dem Chrom verbundene Chlor sich mit Ammonium verbindet, welches auf Kosten eines Theiles Ammoniak gebildet wird, indem sich dieser Theil in entweichendes Stickgas und in Wasserstoff, welches sich mit Ammoniak zu Ammonium verbindet, zersetzt. Zu dieser Operation reicht schon eine so geringe Hitze hin, dass sie in Glasgefässen über der Spirituslampe vorgenommen werden kann.

Das Atomgewicht des Chroms ist 351,815. Es wird mit Cr ausgedrückt. Das Doppelatom, $\overline{Cr}$, wiegt 703,631.

Oxydationsstufen des Chroms. Das Chrom hat drei Oxydationsstufen: das Chromoxyd, das Ueberchromoxyd und die Chromsäure.

Chromoxyd; es ist ein grünes Pulver. Es bildet sich beim Glühen der Chromsäure, oder beim Glühen von Chromchlorür in offenen Gefässen. Im ersteren Falle geht von der Säure Sauerstoff weg, im letzteren oxydirt sich das Chrom, während theils Chlor, theils Chromsuperchlorid weggehen. Auf die letztere Art erhält man, nach Liebig, das Chromoxyd von schönerer grüner Farbe, als es nach irgend einer andern Methode erhalten wird. Eine andere Darstellungsweise dieses Oxyds besteht darin, dass man chromsaures Quecksilberoxydul der Glühhitze aussetzt, wobei Quecksilber und Sauerstoffgas entweichen und grünes Chromoxyd zurück-

bleibt. Aus dem käuflichen chromsauren Kali erhält man, nach Wöhler, das Chromoxyd, wenn man das Salz mit seinem gleichen Gewichte Salmiaks innig vermischt und in einem bedeckten Tiegel glüht; beim Auslaugen der Masse mit Wasser bleibt das Chromoxyd zurück. Wendet man hierbei zweifach chromsaures Kali an, so hat man sein anderthalbfaches Gewicht Salmiak und ausserdem sein gleiches Gewicht kohlensaures Kali zuzusetzen. Bei dieser Operation bildet sich chromsaures Ammoniak, welches sich im Glühen in der Art zersetzt, dass sich der Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs der Chromsäure oxydirt.

Auf nassem Wege kann man aus chromsaurem Kali Chromoxydhydrat erhalten, wenn man in die siedende Auflösung dieses Salzes eine gleichfalls siedende Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium giesst, so lange als sich noch ein Niederschlag bildet. Der Schwefel oxydirt sich auf Kosten der Chromsäure zu Schwefelsäure, welche an die Stelle der ersteren mit dem Kali in Verbindung tritt, und das Chromoxyd wird abgeschieden. — Zu technischem Behuf verschafft man sich dieses Oxyd, nach Frick, am wohlfeilsten, wenn man die stark alkalische Masse, die man durch Calcination von Chromeisenstein mit Salpeter erhält, in Wasser auflöst, die Flüssigkeit filtrirt und mit Schwefel kocht, wobei sich Fünffach-Schwefelkalium bildet, welches Chromoxydhydrat niederschlägt.

Vermischt man die Auflösung eines Chromoxydsalzes mit kaustischem Alkali, so entsteht ein graugrüner Niederschlag, welcher *Chromoxydhydrat* ist. In einem Ueberschuss von Alkali ist es löslich, schlägt sich aber daraus bei fortgesetztem Kochen wieder nieder. Von Ammoniak wird es sehr unbedeutend aufgelöst, weswegen man sich auch, um es niederzuschlagen, am liebsten desselben bedient. Das Hydrat des Chromoxyds nimmt nach dem Trocknen eine grünere Farbe an. Einer wenig erhöhten Temperatur ausgesetzt, giebt es sein Wasser ab und wird dunkelgrün oder beinahe schwarz. So lange es sein Wasser behält, ist es in Säuren leicht auflöslich; aber nachdem dieses entwichen ist, löst es sich sehr langsam auf. Erhitzt man das in gelinder Hitze von seinem Wasser befreite Oxyd in einem Tiegel bis zum Glühen, so geräth es, bei einer gewissen

Temperatur, auf einen Augenblick in vollen Brand, ganz so wie die Zirconerde, und nachdem dieser vorbei ist, sinkt die Temperatur zu der des umgebenden Tiegels wieder herunter. Dabei gewinnt es weder, noch verliert es an Gewicht (ein Verlust trifft bisweilen ein, wenn es nicht recht ausgewaschen gewesen ist), und die Erscheinung geschieht in offenen und geschlossenen Gefässen auf gleiche Art. Nach der Abkühlung hat es seine Farbe verändert; es hat jetzt eine schöne grüne Farbe und wird nicht mehr von Säuren aufgelöst. Um wiederum aufgelöst werden zu können, muss das geglühete Oxyd entweder mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, oder mit kaustischem oder salpetersaurem Alkali geschmolzen werden. Es verhält sich in diesem Falle der Zirconerde und der Titansäure ähnlich. In diesem Zustande ist das Chromoxyd bisher am meisten bekannt gewesen, weil man es durch Glühen des chromsauren Quecksilbers, welches die gewöhnlichste Bereitungsmethode war, von dieser Beschaffenheit erhält. Die erwähnte Feuererscheinung bezeichnet ohne Zweifel zwei isomerische Zustände beim Chromoxyd, die jedoch noch nicht mit Gewissheit bei seinen Verbindungen bemerkt worden sind. Es kann indessen als sicher angenommen werden, dass es Verbindungen von zwei Modificationen geben könne, unterschieden durch ungleiche Farbe, nämlich durch grün bei der einen, und durch violett oder pfirsichblüthroth bei der anderen. Das einzige bis jetzt bekannte Beispiel solcher verschiedener isomerischer Modificationen bei diesem Oxyd ist sein Doppelsalz mit Kali und Schwefelsäure, welches schön violett ist, dessen Auflösung aber bei ungefähr $+60^{0}$ in die grüne Modification übergeht, und dann nicht mehr in die violette zurückführbar ist. Ich verweise übrigens auf die Beschreibung des sogenannten Chromalauns unter den Salzen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass künftig noch mehrere Beispiele der Art entdeckt werden.

Das Chromoxyd enthält in 100 Theilen 29,89 Sauerstoff und 70,11 Metall, oder 100 Chrom sind darin mit 42,633 Sauerstoff verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Chrom und 3 Atomen Sauerstoff, $\dddot{\overline{\mathrm{C}}}\mathrm{r}$, sein Atom wiegt 1003,631. Es ist mit der Thonerde und mit dem Oxyd vom Eisen und vom Mangan isomorph.

2. *Ueberchromoxyd.* Es ist dunkelroth oder braun. Man erhält es durch gelindes Erhitzen von trockenem salpetersaurem Chromoxyd, und auch wenn eine Auflösung von Chromsäure mit schwefliger Säure vermischt wird, welche die Säure in rothes Oxyd verwandelt und schwefelsaures Chromoxyd bildet. Wird viel schweflige Säure zugesetzt, so entsteht schwefelsaures Chromoxyd, und die Flüssigkeit wird grün. Durch Digestion der schwefelsauren Chromsäure mit dem Oxydhydrat bekommt man eine braune Flüssigkeit, worin es ebenfalls enthalten ist. Die braune Flüssigkeit wird mit Aetzalkali niedergeschlagen, und der braune Niederschlag wohl gewaschen. Er ist das Hydrat des Oxyds. In Säuren aufgelöst, giebt es eigene Salze, die sich durch ihre schmutzigrothe Farbe von den Oxydsalzen unterscheiden, und die von desoxydirenden Stoffen in Oxydsalze verwandelt werden. Sie sind übrigens wenig bekannt. Das Ueberchromoxyd wird im Glühen zu Oxyd reducirt.

Die Existenz dieses Oxyds ist von Maus in Zweifel gezogen worden; derselbe suchte zu beweisen, dass dieser Körper eigentlich eine Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd sei, die in mehreren Proportionen statt finden könne. Wenn man eine Auflösung eines neutralen Chromoxydsalzes mit der Auflösung von neutralem chromsaurem Kali vermischt, so bildet sich im ersten Augenblick ein hellgelber Niederschlag, welcher, nach Maus, ein chromsaures Chromoxyd ist. Dieser Niederschlag verändert aber sehr schnell seine Farbe, er wird braun, und in der Flüssigkeit bildet sich zweifach chromsaures Kali. Gut ausgewaschen, was allerdings schwierig zu erreichen ist, besitzt der Niederschlag eine graubraune Farbe. Nach der Angabe von Maus soll, nach hinreichend langem Auswaschen, nur Chromoxydhydrat mit graugrüner Farbe zurückbleiben. Bei meinen Versuchen ist diess nicht der Fall gewesen. Digerirt man Chromsäure mit Chromoxydhydrat, bis sich von letzterem nichts mehr auflöst, so erhält man, nach Maus, eine rothe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen einen nicht krystallinischen, in Wasser wieder löslichen Rückstand giebt. Nach ihm erhält die Flüssigkeit eine Verbindung, die in 100 Theilen aus 27,79 Chromoxyd und 72,21 Chromsäure besteht, und worin die Säure 4mal so viel Sauerstoff und 2mal so viel Chrom

als das Oxyd enthält. Daraus könnte auch folgen, dass die Zusammensetzung dieser Verbindung sich zu der der Chromsäure, wie die der Unterschwefelsäure zu der der Schwefelsäure verhielte; dass sich diess aber nicht so verhalte, schliesst Maus aus dem Umstande, dass sich daraus durch Alkali das Chromoxyd niederschlagen lasse, und dass man durch Auflösung von Eisenoxyd in Chromsäure eine auf dieselbe Weise zusammengesetzte, und wie die vorhergehende aussehende Verbindung erhalte. Diese letztere Thatsache scheint zu beweisen, dass nicht die lösliche rothe Verbindung als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet werden könne. Jedenfalls verdient das Ueberchromoxyd genauer untersucht zu werden, denn der Sprung zwischen dem Chromoxyd und der Chromsäure ist zu gross, als dass man nicht eine Zwischenstufe zwischen beiden vermuthen könnte.

3. *Chromsäure.* Sie bildet sich beim Glühen von Chromoxyd mit Salpeter, oder von Chromoxyd mit Alkali; in letzterem Falle aber nur bei Zutritt der Luft. In der Natur kommt diese Säure fertig gebildet vor in Verbindung mit Bleioxyd, seltener mit Kupferoxyd. Zu ihrer Bildung und Darstellung wendet man am allgemeinsten das häufigste Chrommineral, den Chromeisenstein an. Man verfährt auf folgende Weise: 2 Theile feingeriebenes Steinpulver werden mit 1 Th. Salpeter genau gemengt und sehr stark und lange in einem hessischen oder auch eisernen Tiegel geglüht. Die gebrannte Masse wird mit Wasser ausgelaugt. Die erhaltene alkalische, gelbe oder rothe Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt und mit Chlorbarium, oder lieber mit salpetersaurem Bleioxyd niedergeschlagen, bis dass der ganze Gehalt an Chromsäure ausgefällt ist. Die gefällte chromsaure Baryterde oder das chromsaure Bleioxyd wird wohl ausgewaschen und geglüht. Hierauf werden 4 Theile chromsaures Bleioxyd (oder 3⅕ Th. chromsaurer Baryt) mit 3 Th. reinem, kieselfreiem und zuvor geglühtem Flussspathpulver und 5 Th. Schwefelsäure vermischt, welche kurz zuvor durch Kochen von aller Feuchtigkeit, welche davon entweichen konnte, befreit wurde.*) Die

*) Wendet man in diesem Falle rauchende oder selbst wasserfreie Schwefelsäure an, so erhält man eine grössere Menge der gasförmigen Verbindung, welche sonst durch den Wassergehalt der Schwefelsäure zum Theil zersetzt wird.

Mengung nimmt man in einem Destillationsapparate von Blei, oder besser von Platin vor, welcher dann über einer Oellampe gelinde erwärmt wird. Es entwickelt sich dabei ein rothes Gas, welches an der Luft rothe oder gelbe Dämpfe bildet. Dieses Gas wird in ein Gefäss von Platin geleitet, in welches man etwas destillirtes Wasser gegossen hat, von welchem es sogleich zu einer dunkel orangerothen Flüssigkeit aufgelöst wird. Das Gas besteht aus Fluor und Chrom, und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Chromsäure. Wird die erhaltene Auflösung im Platingefäss zur Trockenheit eingedampft, so entweicht die Fluorwasserstoffsäure, und die Chromsäure bleibt rein zurück. Um vollkommen sicher zu sein, dass der Chromsäure keine Fluorwasserstoffsäure mehr anhänge, kann man bei dem Abdampfen etwas Pulver von Quarzkrystall einlegen; indess habe ich diese Vorsichtsmaassregel für überflüssig gefunden.

Leitet man das rothe Gas, statt es von Wasser absorbiren zu lassen, in ein Platingefäss, auf dessen Boden sich ein wenig Wasser befindet und dessen Oeffnung mit einem feuchten Papiere bedeckt ist, so wird das Gas in der feuchten Luft zersetzt und setzt um die Oeffnung der Röhre eine zinnoberrothe, wollige Vegetation von kleinen Chromsäure-Krystallen ab, welche allmälig den ganzen Raum des Gefässes erfüllen. Diese Krystallisation ist sehr voluminös und fällt bei dem geringsten Drucke zusammen. Geht die Gasentwickelung sehr langsam, so werden die Krystalle solider und grösser, jedoch nicht regelmässig, sondern bilden auch dann eine Vegetation von streifigen, platten Krystallnadeln. Diese Krystalle enthalten kein chemisch gebundenes Fluor.

Ehe wir die Darstellung der Chromsäure durch die Zersetzung des gasförmigen Fluorchroms mittelst Wasser kennen gelernt hatten, welche Bereitungsart von Unverdorben entdeckt wurde, war diese Säure in reinem, ungebundenem Zustande unbekannt.

Später hat Maus eine neue Darstellungsmethode angegeben, dieselbe, die bei der Chlorsäure angewendet wird. Man löst zweifach chromsaures Kali in Wasser auf, und schlägt das Kali durch Kieselfluorwasserstoffsäure nieder. Die geklärte Flüssigkeit wird in einem Platingefässe bei sehr gelinder Wärme zur Trockne verdunstet. Darauf löst man die Säure

wieder in sehr wenigem Wasser auf, wobei eine kleine Menge Fluorkieselkalium zurückbleibt. In diesem concentrirten Zustande darf die Chromsäure nicht filtrirt werden, weil sie das Papier verkohlt und in die lösliche Verbindung von Chromsäure mit Chromoxyd übergeht.

Die Chromsäure ist nach dem Abdampfen zur Trockenheit schwarz, so lange sie noch warm ist, wird aber nach dem Erkalten dunkelroth. Sie hat keinen Geruch und einen scharf sauren, hintennach zusammenziehenden, aber nicht metallischen Geschmack. Sie färbt die Haut gelb, und der Fleck geht nicht mit Wasser weg, sondern muss mit Alkali weggenommen werden. An der Luft zerfliesst sie zu einem dunkelbraunen, schwer fliessenden Liquidum. Bis zu einem gewissen Grade abgedampft und abgekühlt, schiesst sie in Krystallen an, welche in der Flüssigkeit dunkelbraun erscheinen, aber hellroth sind, wenn man die Auflösung abtropfen lässt. Die bei der Zersetzung des Fluorchroms in der Luft gebildeten Krystalle zerfliessen nach einer halben Stunde oder später zu einer Flüssigkeit. Sammelt man sie vor dem Zerfliessen auf und erhitzt sie schnell auf einem Platinblech, so schmelzen sie und zersetzen sich darauf mit einer augenblicklichen, lebhaften Feuererscheinung, wobei sich Sauerstoffgas entwickelt und Chromoxyd zurückbleibt. Diese Zersetzung hat Aehnlichkeit mit der der chlorigen Säure und des Chloroxyds, bei welchen der Sauerstoff mit Feuererscheinung entbunden wird; aber in gegenwärtigem Falle sieht man, dass die Abscheidung des Sauerstoffs nicht die Ursache der Erscheinung, sondern nur ihr Begleiter ist, weil die Feuererscheinung auch mit dem Chromoxyd eintrifft, wenn es in seinen schwerauflöslichen Zustand übergeht. Die einmal in Wasser aufgelöste und dann eingetrocknete Säure zeigt nicht diese Feuererscheinung, und ihre Zersetzung geht nicht so schnell vor sich. Sie erhält sich im Anfange der Zersetzung weich, und es entwickelt sich ein rother Rauch davon, welcher indess nichts anderes als durch das Sauerstoffgas mechanisch mit fortgerissene Säure zu sein scheint. Wird der Versuch in einer Glasretorte angestellt, so bemerkt man zugleich die Entwickelung einer Spur Feuchtigkeit, welche aber zu geringe ist, als dass sie der Wassergehalt einer wasserhaltigen Säure sein könnte. Unverdorben giebt an, dass wenn

Krystalle von Chromsäure in Ammoniakgas gebracht werden, die Säure sich mit Feuererscheinung zersetze und grünes Oxyd hinterlasse. Diese Entzündung wird wahrscheinlich durch die Wärme hervorgerufen, welche durch die Verbindung mit dem Alkali entsteht, und ist dann von derselben Art mit derjenigen, welche durch Hitze, ohne Mitwirkung des Ammoniaks, entsteht.

Die Chromsäure ist in Alkohol auflöslich. Die Auflösung wird sowohl durch das Licht als durch die Wärme zersetzt. Es entwickelt sich Aether, und Oxydhydrat wird als ein körniges, grünlich-graues Pulver gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit ist schwach gelb und wird nicht durch Ammoniak gefällt. Auf flachen Gefässen der freiwilligen Verdampfung überlassen, kann ein grosser Theil der Säure wieder unverändert erhalten werden.

Mit Schwefelsäure geht die Chromsäure eine chemische Verbindung ein, welche erhalten wird, wenn man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure zersetzt. Man löst zuerst das Barytsalz in Salpetersäure auf und fällt dann die Baryterde mit Schwefelsäure aus. Ein Ueberschuss von chromsaurem Baryt zersetzt die Doppelsäure nicht. Die von Baryterde befreite Flüssigkeit wird bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst und auf's Neue abgeraucht. Es ist nöthig, dieses mehrere Male zu wiederholen, wenn die Doppelsäure von anhängender Salpetersäure recht frei erhalten werden soll. Meisner hat gezeigt, dass es jedoch nicht möglich ist, den ganzen Gehalt von Salpetersäure auf diese Weise abzuscheiden, und dass man die so bereitete schwefelsaure Chromsäure kaum zum Krystallisiren bringen kann. Nach seiner Vorschrift zerlegt man chromsauren Baryt mit Schwefelsäure, wobei man eine rothe Auflösung von saurem chromsaurem Baryt erhält, welche man mit mehr Schwefelsäure in kleinen Portionen versetzt, so lange sich noch etwas schwefelsaurer Baryt bildet, und mit der Vorsicht, dass kein merklicher Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt wird. Man dampft sie zur Consistenz von Syrup ein, und lässt sie dann an einem warmen Orte zur weiteren Abdampfung stehen, wobei die Doppelsäure endlich krystallisirt. Man sah lange diese Doppelsäure für reine Chromsäure an, bis dass Gay-Lussac zeigte, dass sie eine

chemische Verbindung der Schwefelsäure mit der Chromsäure sei.

Die Verbindung der Chromsäure mit der Schwefelsäure hat eine sehr tiefe rothe Farbe und einen scharf sauren und nachher herben metallischen Geschmack. Sie schiesst nur langsam in kleinen rubinrothen Octaëdern an, und sie wird viel leichter zersetzt in der Wärme, als die reine Säure. Erhitzt man sie, so entweicht auch ein Theil des Sauerstoffs, und es bleibt ein schwefelsaures Salz von grünem oder braunem Oxyd zurück. Sie wird von Schwefelwasserstoffgas, von schwefliger Säure, Eisenoxydul, Kupferoxydul, Zinnoxydul, und zum Theil auch von Quecksilberoxydul, zum grünen Salze reducirt. Chlorwasserstoffsäure oxydirt sich auf ihre Kosten und giebt, wenn sie zusammen digerirt werden, Chlorgas. Ein Gemenge von Chromsäure und Chlorwasserstoffsäure löst, so wie Königswasser, Gold auf. Die Säure wird sogar vom Sonnenlicht allmälig zu Oxyd reducirt.

Die Chromsäure ist, nach Mitscherlich, mit der Schwefelsäure isomorph, und besteht, wie diese, aus 1 Atom Radical und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\mathrm{Cr}}$; ihr Atom wiegt 651,815, und sie enthält in 100 Theilen 46,03 Sauerstoff und 53,97 Metall; oder 100 Chrom sind darin mit 85,27 Sauerstoff verbunden, also mit doppelt soviel, als im Oxyd. Ihre Sättigungscapacität in den neutralen Salzen ist $^1/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 15,34; in den basischen Salzen ist sie $^1/_2$ oder $^2/_3$ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Die Chromsäure verbindet sich mit allen Basen und bildet damit eigenthümliche, meist durch eine gelbe oder rothe Farbe ausgezeichnete Salze, was zu dem Namen Chrom, von *χϱομα* Farbe, Veranlassung gegeben hat.

Schwefelchrom. Das Chromsulfuret entsteht, wenn Schwefelkohlenstoff in Gasgestalt über weissglühendes Chromoxyd geleitet wird. Man erhält es ferner: *a*) wenn Schwefel und Chromchlorür zusammen erhizt werden; aber dann ist die Zersetzung nicht vollständig. Vollständig wird das Chlorür zersetzt und ein ganz reines Schwefelchrom erhalten, wenn man das erstere in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas glüht. *b*) Wenn Chromoxydhydrat mit Schwefel genau gemengt und im Vacuo erhitzt wird. (Mit dem geglühten Oxyd verbindet sich der Schwefel nicht.) *c*) Durch

Schmelzen des Chromoxyds mit Fünffach-Schwefelkalium bei einer sehr hohen Temperatur. Man löst nachher das Schwefelkalium in Wasser auf. Das Schwefelchrom ist dunkelgrau von Farbe, sieht nicht metallisch aus, und giebt, wenn es in einem Mörser gerieben wird, ein schwarzes Pulver, welches durch hartes Reiben zum Zusammenbacken gebracht werden, und metallischen Glanz erhalten kann, welcher dann eisengrau ist. Das mit dem Chlorür und Schwefelwasserstoff erhaltene ist schwarz, glänzend und krystallinisch. Das mit Schwefelkalium erhaltene gleicht geriebenem Graphit und sieht krystallinisch aus. In offener Luft erhitzt, lässt sich das Schwefelchrom leicht rösten. Es wird von Salpetersäure, aber noch leichter von Königswasser aufgelöst; ist aber die Zersetzung nicht vollständig gewesen, so dass sich in der Masse noch unreducirtes Chromoxyd befindet, so bleibt dieses unaufgelöst zurück. Es wird weder von Kali, noch von Schwefelkalium aufgelöst. Schwefelchrom kann auf dem nassen Wege nicht hervorgebracht werden, sondern Schwefelkalium schlägt das Hydrat des Chromoxyds, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, nieder.

Das Chromsulfuret besteht aus 1 Doppelatom Chrom und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{\text{Cr}}$; sein Atom wiegt 1307,126 und es enthält 53,83 proc. Chrom und 46,17 proc. Schwefel. Es ist eine Schwefelbase und bildet eigenthümliche Schwefelsalze.

Das Chrom bildet mit Schwefel auch Verbindungen, welche den höheren Oxydationsstufen proportional sind, wiewohl sie nur geringen Bestand haben. Leitet man Schwefelwasserstoffgas lange durch eine Auflösung von chromsaurem Kali, so färbt sich die Flüssigkeit tief braun und wird endlich undurchsichtig. Sie enthält nun Sulfochromat von Kalium. Mit einer Säure kann daraus braunes Chromsulfid gefällt werden, welches sich aber in der Flüssigkeit sehr schnell zersetzt. Wird dieselbe mit viel Wasser verdünnt und in einem offenen Gefässe erhitzt, so oxydirt sich schnell sowohl Kalium als Chrom und Schwefel, und die braune Farbe der Flüssigkeit geht wieder in die gelbe zurück. Ist die Flüssigkeit nicht verdünnt, so wird während der Digestion eine grüne Materie gefällt.

Wird eine Auflösung von Chromsäure zu einer sehr verdünnten Auflösung von Ammonium-Sulfhydrat gemischt, so

färbt sich die Flüssigkeit braun durch Bildung eines Sulfochromats; aber zugleich entsteht auch ein häufiger graugrüner Niederschlag, welcher dem Ansehen nach einem Gemenge von Chromoxydhydrat mit Schwefel gleicht, und welcher sich während des Auswaschens und Trocknens in ein solches verwandelt. Er scheint indess, gleich nach seiner Bildung, anders zusammengesetzt zu sein, denn er wird von kaustischem Kali mit einer schön grasgrünen Farbe aufgelöst, wobei er Oxydhydrat unaufgelöst zurücklässt, welches vom Kali nicht aufgenommen wird. Vermischt man die grüne alkalische Auflösung mit einer Säure, so wird Schwefelwasserstoffgas entwickelt, Schwefel gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt dann ein grünes Oxydsalz aufgelöst. Diese grüne Schwefelverbindung ist sowohl in kaustischem Ammoniak als in Ammonium-Sulfhydrat unauflöslich. Es ist wahrscheinlich, dass bei der Bildung dieser grünen Verbindung sich ein Theil Schwefel vom Sulfhydrat auf Kosten der Chromsäure oxydire.

Phosphorchrom. Chrom verbindet sich auch mit Phosphor. Diese Verbindung wird am leichtesten erhalten, wenn phosphorsaures Chromoxyd in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel eingestampft und in der Esse vor dem Gebläse erhitzt wird. Man erhält dann Phosphorchrom in Gestalt einer zusammengesinterten, hellgrauen Masse von geringem Zusammenhange und geringem Glanze. Sie leitet die Elektricität und ist vollkommen durch die ganze Masse hindurch reducirt. In der äusseren Löthrohrflamme wird es sehr schwer oxydirt und von den Flüssen wird es im Schmelzen vor dem Löthrohr nur äusserst langsam aufgenommen. In Säuren ist es unauflöslich. Königswasser färbt sich kaum davon nach mehrstündigem Kochen damit, und Fluorwasserstoffsäure hat keine Wirkung darauf. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat angegriffen, und im Schmelzen wird es nicht eher davon als bei voller Glühhitze zersetzt, wobei sich ein Gas entwickelt, welches sich entzündet und mit gelber Flamme und ohne Phosphorgeruch brennt. Die Masse nimmt nicht eher die Farbe von gebildeter Chromsäure an, als lange nach Aufhörung der Gasentwickelung oder bei Zusatz von Salpeter.

Mit den *Salzbildern* verbindet sich Chrom in mehreren Verhältnissen. Diejenigen Verbindungen, welche seinen bei-

den Oxyden entsprechen, gleichen Salzen. Diejenigen dagegen, welche der Säure proportional sind, haben, gleich den Verbindungen des Phosphors mit Chlor, die Charaktere von doppelten Säuren. Wir haben gesehen, dass Chrom mit Fluor eine saure gasförmige Verbindung bildet. Mit Chlor giebt es durch eine ähnliche Behandlung eine vollkommen ähnliche tropfbar-flüssige Verbindung, welche von Wasser zersetzt wird und Chlorwasserstoffsäure und Chrom bildet. Ungeachtet diese Verbindungen nicht mit vollem Grunde zur Klasse der Salze gerechnet werden können, so werde ich sie doch unter den Haloïdsalzen des Chroms abhandeln, um nicht allzusehr Körper von analoger Zusammensetzung von einander zu trennen.

Die Verbindungen dieses Metalls mit Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

Ob dieses Metall in einem Fossil enthalten sei, findet man, wenn man es mit Alkali glüht, wobei sich chromsaures Alkali bildet, welches, wenn die alkalische Masse in Wasser aufgelöst wird, der Auflösung eine gelbe Farbe giebt, die auch von kleinen Portionen Chromsäure ziemlich sichtbar ist. Man sättigt darauf das freie Alkali mit Salpetersäure, und vermischt das neutrale Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, welches von der Chromsäure mit rother Farbe niedergeschlagen wird. Wenn man nachher den Quecksilberniederschlag glüht, so bleibt grünes Chromoxyd zurück. Ist der Gehalt an Chrom nur gering, so kann man ihn sicherer auf die von Vauquelin vorgeschlagene Weise finden. Die gelbe alkalische Flüssigkeit wird mit Salpetersäure gesättigt, zur Trockne abgedampft, wieder aufgelöst, durchfiltrirt, mit einem Ueberschuss von Salpetersäure versetzt, und mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat vermischt, womit sie in einer verschlossenen Flasche digerirt wird. Die Chromsäure wird dadurch zu Oxyd reducirt. Das freigemachte Schwefelwasserstoffgas wird darauf durch Kochen verjagt, und die Flüssigkeit im Kochen mit kaustischem Kali gefällt, wobei grünes Chromoxyd gefällt wird. Vor dem Löthrohre lässt sich das Chrom, selbst wenn es nur in geringer Menge vorhanden ist, leicht entdecken; man schmilzt die Probe mit Borax, oder besser mit phosphorsaurem Ammoniak-Natron; die Perle

bekommt dadurch eine schön smaragdgrüne Farbe,*) die sich sowohl im Reductions- als im Oxydationsfeuer beibehält. Durch letzteren Umstand unterscheidet sich das Chrom vom Kupfer, welches nur im Oxydationsfeuer, und vom Uran, welches nur im Reductionsfeuer Grün hervorbringt.

In der Heilkunde wird das Chrom bis jetzt noch nicht gebraucht. Nach C. G. Gmelin äussert besonders die Chromsäure auf Thiere giftige Wirkungen. In der Porzellan- und Email-Malerei wird das Chromoxyd als grüne Farbe angewendet. Es verträgt jeden Temperaturgrad, ohne verdorben zu werden, was mit dem Kupferoxyd nicht so allgemein der Fall ist. Ein grünes Email von Chromoxyd, auf Blätter von Silber oder Kupfer gelegt, giebt einen goldähnlichen Ueberzug. Das chromsaure Bleioxyd ist eine der schönsten und haltbarsten gelben Farben, die nicht allein zum Malen und Lackiren, sondern auch zum Färben und Drucken der Zeuge gebraucht, und fabrikmässig bereitet wird.

5. Vanadin. (*Vanadium.*)

Das Vanadin ist 1830 von Sefström in einem schwedischen Stabeisen entdeckt worden, welches sich durch seine ausserordentliche Geschmeidigkeit auszeichnet, und welches aus dem Eisenerze vom Taberg, unfern Jönköping in Småland, gewonnen wird. Der Name dieses neuen Metalles ist von Vanadis, einer scandinavischen Gottheit, abgeleitet. Man weiss noch nicht, in welcher Form und in welchem Verbindungszustand das Vanadin in dem Taberger Eisenerze enthalten ist. Es findet sich ferner in einem Bleierz von Zimapan in Mexico. Del Rio, welcher schon 1801 dieses Mineral analysirte, machte damals bekannt, dass er darin ein neues Metall entdeckt habe, welches er Erythronium nannte; Collet Descotils aber, welcher kurz nachher dasselbe Mineral analysirt hatte, erklärte, das Erythronium sei nur ein unreines Chrom. Hierauf nahm Del Rio selbst die Meinung des französischen Chemikers an, und betrachtete das Mineral als ein basisches chromsaures Bleioxyd, so dass das Metall, nahe daran entdeckt zu werden, den Chemikern noch 30 Jahre lang unbekannt blieb. Nach der Entdeckung des Vanadins

*) Das Chromoxyd ist das Färbende im Smaragd.

durch Sefström erkannte Wöhler zuerst, dass das Mineral von Zimapan Vanadinsäure, und nicht Chromsäure, enthalte. Ganz neuerlich endlich ist dasselbe Mineral auch zu Wanlokhead in Schottland gefunden worden. — Ich habe Gelegenheit gehabt, die Eigenschaften dieses Metalls und seiner Verbindungen einer näheren Untersuchung zu unterwerfen, und würde dazu von Hrn. Sefström mit dem nöthigen Material versehen.

Sefström, welcher gefunden hatte, dass die beim Frischen des Taberger Roheisens abfallenden Frischschlacken mehr Vanadin enthielten, als das Eisen selbst, bediente sich dieser Schlacken zur Darstellung des Metalls, welches als Vanadinsäure darin enthalten ist. In dieser Absicht verfährt er folgendermaassen: Die Schlacke wird fein gepulvert, und mit dem gleichen Gewichte Salpeters und dem doppelten Gewichte kohlensauren Natrons gemengt; dieses Gemenge wird eine Stunde lang einer heftigen Glühhitze ausgesetzt. Nach dem Erkalten wird die Masse gepulvert, mit kochendem Wasser ausgezogen, die Flüssigkeit filtrirt, das überschüssige Alkali darin mit Salpetersäure neutralisirt, und alsdann mit Chlorbarium oder essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist vanadinsaure Baryterde oder vanadinsaures Bleioxyd, und enthält ausserdem Phosphorsäure, Kieselsäure, Zirconerde und Thonerde. Noch feucht wird er mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich sogleich dunkelroth. Nachdem man das Gemenge ½ Stunde lang hat digeriren lassen, fliltrirt man, giesst zur Flüssigkeit Alkohol, und digerirt wiederum. Unter Bildung von Aether, wird die Vanadinsäure zum basischen Oxyd reducirt, dessen Auflösung blau ist. Man filtrirt und lässt die blaue Auflösung abdampfen; sobald sie syrupdick zu werden anfängt, vermischt man sie in einem Platingefäss mit ein wenig Fluorwasserstoffsäure, um dadurch einen Antheil Kieselsäure auszutreiben, der sich nicht wohl auf andere Weise entfernen lässt. Alsdann setzt man das Abdampfen über offenem Feuer fort, und treibt zuletzt die Schwefelsäure durch Rothglühhitze aus. Was zurückbleibt, ist unreine Vanadinsäure. Man schmilzt sie mit salpetersaurem Kali, welches man nach und nach in kleinen Antheilen zusetzt. Die Vanadinsäure vereinigt sich mit dem Kali und treibt die Salpetersäure aus; mit dem Zusatze von

Salpeter fährt man so lange fort, bis man sieht, dass eine herausgenommene kleine Probe der Masse nach dem Erkalten nicht mehr roth ist. Man kann hierzu auch die kohlensauren Alkalien nehmen; aber bei Anwendung von Salpeter bleiben Zirconerde und Thonerde bei Auflösung des vanadinsauren Kali's besser ungelöst. Man löst alsdann die Masse in Wasser auf, filtrirt und wäscht den Rückstand ein wenig, der noch vanadinhaltig und darum nicht wegzuwerfen ist. In die filtrirte Flüssigkeit stellt man ein Stück Salmiak, gross genug, um nicht ganz aufgelöst zu werden. In dem Maasse als sich dieses Salz auflöst, sieht man einen pulverigen, weissen Niederschlag sich bilden, der vanadinsaures Ammoniak, und in einer mit Salmiak gesättigten Flüssigkeit unlöslich ist. Das phosphorsaure Ammoniak bleibt aufgelöst; ist aber die Flüssigkeit alkalisch, wie es der Fall ist, wenn man sich zur Auflösung der Vanadinsäure eines kohlensauren Salzes bedient hat, so schlägt sich stets ein, in einer alkalischen Flüssigkeit unlösliches, basisches phosphorsaures Ammoniak mit nieder. Das vanadinsaure Ammoniak wird zuerst mit einer Salmiaklösung, und darauf, zur Entfernung dieses Salzes, mit Alkohol von 0,86 gewaschen. Man löst es von Neuem in siedendem, etwas ammoniakhaltigem Wasser auf, filtrirt und lässt krystallisiren. Aus diesem Salze gewinnt man alsdann Vanadinsäure oder Vanadinoxyd, wenn man es, für den ersteren Fall, in offenen, für den letzteren in verschlossenen Gefässen erhitzt.

Der oben erwähnte Rückstand ist eine basische Verbindung von Vanadinsäure mit Thonerde, Zirconerde und Kieselsäure. Das Vanadin erhält man daraus durch Behandlung mit einem Sulfhydrat von Alkali, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Kali und Schwefel. Es bildet sich Kalium-Sulfovanadat, aus welchem man das Vanadinsulfid durch eine andere Säure, z. B. Schwefelsäure, niederschlagen kann.

Das Vanadin ist auf dem gewöhnlichen Wege, nämlich durch Erhitzen seines Oxydes in einem Kohlentiegel, nur sehr schwer zu reduciren; denn das Oxyd reducirt sich nur da, wo es in unmittelbarer Berührung mit der Kohle ist, und die innere Masse ist ein Suboxyd, welches bei einer Temperatur, bei welcher Mangan in Fluss geräth, unschmelzbar ist.

Mit Kalium ist die Reduction leicht zu bewirken; man

legt Stücke geschmolzener Vanadinsäure mit, dem Volumen nach, gleich viel Kalium in einen Porzellantiegel, befestigt auf denselben den Deckel, und erhitzt über der Spirituslampe. Die Reduction geschieht fast in einem Augenblick und mit einer Art von Detonation. Den erkalteten Tiegel legt man in Wasser, welches das Kali auflöst, und das reducirte Vanadin bringt man auf ein Filtrum. Es bildet ein schwarzes, im Sonnenschein schimmerndes Pulver, und bekommt unter dem Polirstahl grauen Metallglanz. Aber auf diese Art bekommt man von dem wahren Ansehen des reducirten Metalles eben so wenig eine Vorstellung, als man eine Idee von dem Ansehen des compakten Goldes haben würde, wenn man es nur in seinem durch Eisensalze gefällten, pulverigen Zustand kennte.

Wendet man dagegen zur Reduction des Vanadins eine von H. Rose für das Titan entdeckte Reductionsmethode an, so erhält man in jener Hinsicht ein genügenderes Resultat als mit Kalium. Zu diesem Endzwecke bereitet man sich Vanadinchlorid, indem man Chlorgas über ein wohl getrocknetes Gemenge von Vanadinoxyd und Kohle leitet. Das Chlorid, ein flüchtiges, rauchendes Liquidum, bringt man in eine, in der Mitte einer Glasröhre ausgeblasene Kugel, und lässt durch dieselbe so lange einen Strom von trocknem Ammoniakgas streichen, bis das Chlorid gänzlich gesättigt ist, was sehr rasch und unter Wärme-Entwickelnng vor sich geht. Alsdann setzt man eine Spirituslampe unter die Kugel, indem man fortwährend Ammoniakgas hindurchstreichen lässt. Es sublimirt sich Salmiak, den man aus der Röhre austreiben kann, indem man dieselbe mit einer anderen Spirituslampe erhitzt. Das reducirte Vanadin bleibt in der Kugel, nur ein geringer Theil reducirt sich in dem erhitzten Theil der Röhre. Beim Zerbrechen der Kugel findet man das Vanadin in Gestalt einer silberweissen Masse, welche auf der Seite vom Glase spiegelnd ist und die Farbe von polirtem Stahl besitzt. Hatte man nicht vollständig Luft und Feuchtigkeit vermieden, so findet man mitten in der Masse eine kleine Menge eines schwarzen Pulvers, welches Vanadinsuboxyd ist und sich leicht abscheiden lässt.

Das Vanadin ist weiss und gleicht, wenn seine Oberfläche polirt ist, ziemlich dem Silber oder dem Molybdän, welches unter allen Metallen die grösste Aehnlichkeit mit

ihm

ihm hat. Es ist nicht geschmeidig und lässt sich leicht in ein eisengraues Pulver verwandeln. Ich besass dieses Metall weder in hinreichender Menge, noch in passender Form, um davon das specifische Gewicht bestimmen zu können. Es ist ein guter Leiter der Elektricität und gegen Zink stark negativ. Das durch Reduction mit Kalium dargestellte pulverförmige Vanadin entzündet sich noch vor dem Rothglühen, und verbrennt lebhaft zu einem schwarzen, nicht geschmolznen Oxyd. Das Vanadin wird von Salpetersäure und von Königswasser leicht aufgelöst; die Auflösung hat eine schöne blaue Farbe. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen es durchaus nicht an, selbst nicht im concentrirten und kochenden Zustande. Eben so wenig oxydirt es sich auf Kosten der Alkali-Hydrate; bei abgehaltenem Luftzutritt kann man es damit bis zum Rothglühen erhitzen, ohne dass es eine Veränderung erleidet. Weder aus den Auflösungen des Vanadinoxyds in Säuren, noch aus der Auflösung der Vanadinsäure in überschüssigem kaustischen Kali, vermag Zink das Vanadin niederzuschlagen.

Das Atom des Vanadins wiegt 856,892 und wird mit V bezeichnet. Es hat drei Oxydationsstufen, nämlich:

1. Vanadinsuboxyd. Man erhält es durch Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas bei Rothglühhitze, oder durch Schmelzen dieser Säure in einer in einem Stück Kohle angebrachten Vertiefung. Im ersteren Falle behält das Suboxyd die Gestalt und den Glanz der Krystallfacetten der Säure, aber es wird schwarz. In letzterem Falle erhält man das Oxyd in Gestalt einer zusammenhängenden, leicht pulverisirbaren Masse von halb metallischem Glanz und der Farbe des Graphits. Von Wasserstoffgas wird das Suboxyd nicht bei der höchsten Temperatur zersetzt, bis zu welcher man eine Porzellanröhre in einem kleinen Windofen erhitzen kann. Dieses Suboxyd ist, auf welche Art es gebildet sein mag, wenn es nur zusammenhängend ist, ein guter Leiter der Elektricität, und übertrifft als negativer Elektromotor bei weitem das Kupfer, und selbst das Gold und Platin. Bis jetzt hat es mit keinem andern Körper, weder mit Säuren noch mit Basen, verbunden werden können. Das durch Wasserstoffgas reducirte oxydirt sich nach und nach an der Luft, ohne sein Ansehen zu verändern; je weniger hoch die Tem-

Bayerische
Staatsbibliothek
München

peratur war, wobei es sich bildete, um so rascher geht diese Oxydation vor sich. Man bemerkt dieselbe, wenn man es nachher in Wasser legt; dieses wird schön grün davon gefärbt, indem es eine weiter unten anzuführende Verbindung auflöst. An der Luft erhitzt, entzündet sich das Suboxyd und verbrennt zu einer schwarzen, ungeschmolzenen Masse. Durch Chlorgas wird es in Vanadinchlorid und Vanadinsäure verwandelt. Es besteht aus 1 Atom Vanadin und 1 At. Sauerstoff, $\dot{V}$, sein Atom wiegt 956,892, und es enthält 89,538 proc. Vanadin und 10,862 proc. Sauerstoff; oder 100 Theile Metall sind darin mit 11,6845 Sauerstoff verbunden.

2. *Vanadinoxyd.* Um auf trocknem Wege reines Vanadinoxyd darzustellen, vermischt man innig 9½ Th. Vanadinsuboxyd mit 11½ Th. Vanadinsäure, und erhitzt das Gemische bis zum Weissglühen in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Auch kann man es erhalten, wenn man vanadinsaures Ammoniak so lange in einer Retorte erhitzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Dann ist es aber niemals rein, sondern theils mit Suboxyd gemengt, theils mit Vanadinsäure verbunden. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung eines blauen Vanadinsalzes, nachdem man es zuvor mit Schwefelwasserstoff, Zucker oder Alkohol behandelt hat, um darin alle möglicherweise vorhandene Vanadinsäure zu zerstören. Man schlägt eine solche Auflösung durch kohlensaures Natron nieder, von dem man nur einen sehr geringen Ueberschuss zusetzt. Es entsteht ein grauweisser Niederschlag, den man auf ein Filtrum bringt, wo man ihn mit Hülfe eines, im letzten Theile beschriebenen, kleinen Waschapparats auswäscht, welcher das Filtrum beständig mit Wasser angefüllt erhält und dadurch die Einwirkung der Luft auf den Niederschlag verhindert. Man presst ihn alsdann zwischen zusammengelegtem Löschpapier aus und trocknet ihn im luftleeren Raume. Er ist grau, mit einem Stich in's Bräunliche; er ist Vanadinoxyd-Hydrat, zuweilen Spuren von Kohlensäure enthaltend. Im luftleeren Raum bis zum Rothglühen erhitzt, giebt es Wasser und lässt das Oxyd in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück, welches weder das geröthete Lackmuspapier bläut, noch das blaue röthet. Das Vanadinoxyd ist nicht schmelzbar bei einer Temperatur, wobei Glas erweicht. In Wasser ist es unlöslich; lässt man es aber

lange darin liegen, so färbt sich das Wasser, zufolge einer höheren Oxydation des Oxyds, nach und nach grün. Das Hydrat oxydirt sich rasch an der Luft, und wird zuerst braun und darauf grün; nach dem Trocknen wird es schwarz. Es wird davon weiter unten die Rede sein. Das Vanadinoxyd löst sich, nachdem es erhitzt worden ist, nur langsam, aber vollständig in den Säuren auf. Die Auflösung ist blau und das Oxyd ist darin als Basis enthalten. Allein es verbindet sich auch mit den Basen und bildet Salze, die man vanadinigsaure nennen kann. Von den kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst; die dunkelbraune Auflösung enthält ein vanadinsaures und ein zweifach kohlensaures Salz. Auch von den zweifach kohlensauren Alkalien wird es aufgelöst, aber mit blauer Farbe; wie es scheint, enthält diese Auflösung ein neutrales kohlensaures Doppelsalz von Vanadinoxyd und Alkali.

Das Vanadinoxyd besteht aus 1 Atom Vanadin und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{V}$, sein Atom wiegt 1056,892, und es enthält 81,056 proc. Vanadin und 18,944 proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall sind darin mit 23,369 Sauerstoff verbunden; es enthält also doppelt so viel Sauerstoff als das Suboxyd.

3. *Vanadinsäure.* Man bereitet sie aus dem vanadinsauren Ammoniak, indem man es in einem offenen Platintiegel, unter öfterem Umrühren, bis zum Glühen erhitzt. Das Salz zersetzt sich, wird zuerst schwarz, und nimmt alsdann, in dem Maasse als es Sauerstoff aus der Luft absorbirt, eine rothbraune Farbe an, die beim Erkalten zunehmend blasser wird und zuletzt in Rostfarbe übergeht. Je feiner das Ammoniaksalz gepulvert ist, um so blasser fällt die Farbe der Säure aus. Die so erhaltene Säure nimmt durch Zerreiben die Farbe von Eisenoxydhydrat an, wie es sich auf in Wasser getauchtem Eisen bildet. Sie ist geschmack- und geruchlos. Sie röthet stark das befeuchtete Lackmuspapier. Bis zum Glühen erhitzt, schmilzt sie; sie kann alsdann Weissglühhitze ertragen, ohne Sauerstoff zu verlieren, wenn man sie vor dem Einfluss brennbarer Substanzen schützt. Die geschmolzene Säure krystallisirt beim Erkalten und zeigt dabei eine bemerkenswerthe Erscheinung. Sie erstarrt nämlich bei einem im Tageslicht nicht mehr leuchtenden Temperaturgrade; so wie aber das Erstarren be-

ginnt, breitet sich ein leuchtender Ring von dem Umkreise der Masse nach ihrem Mittelpunkte zu aus, wo, zufolge des Freiwerdens der gebundenen Wärme, die Masse so lange rothglühend bleibt, als die Krystallisation dauert. Beim Erstarren zieht sich die Säure beträchtlich zusammen und löst sich leicht vom Tiegel ab. Sie besitzt alsdann eine gelblichrothe Farbe und besteht gänzlich aus einer Verwebung von einzelnen Krystallnadeln. Oefters findet man darin Höhlungen, die mit kleinen, vollkommen regelmässigen Krystallen ausgekleidet sind, deren Form und Grösse sich leicht bestimmen liesse, wenn man den Versuch mit einer Masse von etwa 20 Grammen anstellen würde. Die geschmolzene Vanadinsäure ist an den Kanten mit gelblicher Farbe durchscheinend. Ist sie unrein, oder war sie theilweise zu Oxyd reducirt, so krystallisirt sie nicht mehr; allein im Augenblicke der Erstarrung bilden sich darauf blumenkohlartige Auswüchse, und die erstarrte Masse ist schwärzlich. Enthält die Säure eine sehr kleine Menge Oxyd, so krystallisirt sie zwar, bekommt aber dann einen Stich in's Violette. Die Vanadinsäure ist ein Nichtleiter für die Elektricität. In Wasser ist sie ein wenig löslich, und färbt dasselbe hellgelb. Schüttet man die pulverige Säure unter starkem Umrühren in Wasser, so vertheilt sie sich darin in dem Grade, dass sie damit eine trübe, gelbe Flüssigkeit bildet, die sich erst nach mehreren Tagen klärt. 1000 Theile kochendes Wasser lösen kaum 1 Th. Vanadinsäure auf; die Auflösung bleibt beim Erkalten klar. Beim Verdunsten setzt sich die Säure in concentrischen, rothen Ringen ab. Die letzten Antheile geben microscopische, gelbliche Krystalle, die aber beim Erhitzen grün werden. Diess ist eine Verbindung von Vanadinsäure mit Vanadinoxyd, wahrscheinlich entstanden durch die reducirende Wirkung des in der Luft schwebenden Staubes. Es ist überhaupt nicht möglich, die Vanadinsäure auf nassem Wege krystallisiren zu lassen, so wie es auch nicht möglich ist, sie aus einer aufgelösten Verbindung isolirt zu erhalten, da sie sich ebensowohl mit den Säuren als mit den Basen verbindet. Sie lässt sich leicht zu Oxyd reduciren, besonders unter dem Einflusse einer Säure. Die rothe Salpetersäure, die schweflige Säure, mehrere Pflanzensäuren, namentlich Oxalsäure und Weinsäure, ferner Zucker, Alkohol etc. bewirken

diese Reduction bei mässiger Wärme. Die Chlorwasserstoffsäure löst sie auf und färbt sich damit orangeroth; nach und nach aber entwickelt die Flüssigkeit Chlor und bekommt dann die Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen. Auf der Kohle vorm Löthrohre geschmolzen, giebt die Vanadinsäure eine zusammenhängende Masse von dem Ansehen des Graphits, welche Vanadinsuboxyd ist. Mit dem phosphorsauren Ammoniak-Natron giebt sie ein schönes grünes Glas, welches, so lange es heiss ist, braun erscheint. Die blaue Farbe der Vanadinsalze kann nicht hervorgebracht werden, selbst nicht, wenn man dem Flusse metallisches Zinn zusetzt. Mit Borax giebt sie ebenfalls ein grünes Glas. Durch diese Reaction gleicht das Vanadin dem Chrom, aber die mit Vanadin hervorgebrachte grüne Farbe kann in der Oydationsflamme in Gelb umgeändert werden, was mit dem Chrom nicht der Fall ist. Diese Farben-Veränderung ist besonders mit dem Boraxglas leicht zu bewirken. Mit kohlensaurem Natron lässt sich die Vanadinsäure nicht zu Metall reduciren.

Die Vanadinsäure besteht aus 1 Atom Vanadin und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{V}$, ihr Atom wiegt 1156,892, und sie enthält 74,0449 proc. Vanadin und 25,9551 proc. Sauerstoff, oder 35,0533 Sauerstoff auf 100 Metall. Letzteres ist also darin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Suboxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist ⅓ von ihrem Sauerstoffgehalte, nämlich 8 6517.

4. *Intermediäre Oxyde des Vanadins.* Wie oben erwähnt wurde, erlangen das Suboxyd und das Oxyd des Vanadins durch den Einfluss der Luft die Eigenschaft, das Wasser grün zu färben. Vanadinsäure und Vanadinoxyd verbinden sich in verschiedenen Proportionen mit einander; zwei dieser Verbindungen besitzen die Eigenschaft, mit Wasser eine schön grüne Auflösung zu bilden. Andere Verbindungen sind purpur- und orangefarben. Durch den Einfluss der Luft gehen sie von der einen Oxydationsstufe zu einer andern, höheren über.

a. *Purpurfarbenes Oxyd.* Lässt man Vanadinoxydhydrat 24 Stunden lang in einer nicht vollkommen verschlossenen Flasche, und giesst alsdann ein wenig Wasser darauf, so färbt sich dieses grün. Man bringt die Masse auf ein Filtrum, und giesst, nachdem die grüne Flüssigkeit abfiltrirt ist, frisches Wasser darauf; die alsdann ablaufende Flüssig-

keit ist viel dunkler und bräunlich; eine neue Menge Wassers nimmt eine ziemlich schöne Purpurfarbe an, und hat man auf diese Weise das Waschen einige Zeit lang fortgesetzt, so läuft das Wasser farblos durch. Setzt man den Rückstand einige Zeit lang der Luft aus, so erlangt er von Neuem die Eigenschaft, die erwähnte Erscheinung zu zeigen und von Neuem eine purpurrothe Auflösung zu geben. Dieselbe enthält nur sehr wenig Materie aufgelöst; in einer vollen, luftdicht verschlossenen Flasche erhält sie sich, an der Luft aber wird sie bald grün und alsdann gelb. Die Vanadinsäure scheint darin mit der grössten Menge Vanadinoxyds, die sie auflöslich zu machen vermag, verbunden zu sein. Man könnte diese Verbindung ein basisches vanadinsaures Vanadinoxyd nennen.

b. *Vanadinsaures Vanadinoxyd*, $\ddot{V}\dddot{V}^2$. Lässt man das Vanadinoxyd an offener Luft trocknen und digerirt es nachher in einer kleinen Menge Wassers, so nimmt dieses eine schöne grüne, aber so tiefe Farbe an, dass die Flüssigkeit undurchsichtig scheint. Die filtrirte Auflösung hinterlässt nach dem Verdunsten im luftleeren Raume eine schwärzliche, gesprungene, nicht im mindesten krystallinische Masse, die sich wieder vollständig im Wasser auflöst. Dieselbe Verbindung erhält man beim Vermischen eines aufgelösten neutralen Vanadinoxydsalzes mit der Auflösung von neutralem vanadinsauren Kali. Wenn die Auflösungen etwas concentrirt sind, so setzt sich ein grosser Theil der neuen grünen Verbindung in Gestalt eines dunklen Pulvers ab, und wenn die Flüssigkeit zu verdünnt ist, um einen Niederschlag geben zu können, so erhält man einen, wenn man Salmiak darin auflöst. In wasserfreiem Alkohol ist der Niederschlag unlöslich, er löst sich aber in Alkohol von 0,86. Die Auflösungen dieser Verbindung besitzen, wenn sie bis zur völligen Durchsichtigkeit verdünnt sind, eine schöne grüne Farbe. Eine kleine Menge Alkali macht die Farbe dunkler, scheint aber die grünliche Verbindung nicht zu zerstören. Ein Zusatz von überschüssigem kaustischen Alkali bewirkt in Kurzem einen braunen Niederschlag, der ein vanadinsaures Alkalisalz ist. Neutrales kohlensaures Kali und Natron ändern die grüne Farbe in braun um, ohne etwas zu fällen; ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak zerstört nicht die

Farbe. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Vanadinoxyd mit Vanadinsäure vermischt und digerirt, und endlich kann sie auf trocknem Wege hervorgebracht werden, durch Erhitzen eines innigen Gemenges von $10\frac{1}{2}$ Th. Vanadinoxyd und $23\frac{1}{10}$ Th. Vanadinsäure. Die Masse schmilzt und bildet ein dunkelgrünes Glas, dessen Pulver sich nach und nach in Wasser auflöst.

c. *Zweifach vanadinsaures Vanadinoxyd*, $\ddot{V}\dddot{V}^4$. Man erhält diese Verbindung beim Vermischen eines neutralen Vanadinoxydsalzes mit der von zweifach vanadinsaurem Kali. Dieses Salz ist, wie das vorhergehende, grün, und scheint im festen Zustande noch dunkler zu sein, aber seine Auflösung in Wasser ist gelblich-grün. Es ist nicht so löslich wie das vorige, und wird durch Salmiak vollständiger niedergeschlagen.

d. *Orangefarbenes vanadinsaures Vanadinoxyd.* Alle purpurfarbenen und grünen Verbindungen oxydiren sich an der Luft, besonders im sehr verdünntem Zustande. Zuerst werden sie grünlich-gelb und darauf orangefarben. Durch freiwillige Verdunstung geben sie blass orangegelbe Krystalle, die beim Erhitzen unter Wasserverlust grün werden. $22\frac{1}{2}$ Th. Wasser können 1 Th. dieser orangefarbenen Verbindung aufgelöst behalten, die demnach weit löslicher ist, als die Vanadinsäure für sich.

Schwefelvanadin. Die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel äussert sich bei wenig erhöhter Temperatur nur schwach; der Schwefel destillirt von dem Metalle ab, ohne dass eine Vereinigung statt findet, und selbst dann bildet sich kein Schwefelvanadin, wenn man das Metall bis zum Glühen in einer Atmosphäre von Schwefelgas erhitzt. Indessen giebt es mehrere andere Wege um Schwefelungsstufen des Vanadins zu erhalten. Bis jetzt giebt es deren nur zwei, proportional dem Oxyde und der Säure. Beide sind Sulfide.

1. *Vanadiniges Sulfid.* Auf trocknem Wege bildet es sich, wenn man Vanadinsuboxyd bis zum Glühen in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt. Unter Entwickelung von Wasser und Wasserstoffgas und selbst Abscheidung von Schwefel, verwandelt sich das Vanadin langsam in Sulfid. Dasselbe ist schwarz; es lässt sich zusammendrücken und

wird glänzend, jedoch nicht metallglänzend. Auf einem Platinblech erhitzt, verbrennt es mit blauer Flamme und hinterlässt auf dem Platin eine am äusseren Rande schön blaue, und näher gegen die Probe hin purpurfarbene Haut, die sich nicht mit Wasser wegnehmen lässt, welche aber beim Erhitzen bis zum Glühen wieder verschwindet, unter Zurücklassung von microscopischen Tröpfchen von Vanadinsäure. In diesem Zustande ist das vanadinige Sulfid sowohl in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure, als in den kaustischen Alkalien ganz unlöslich. Von Salpetersäure wird es in schwefelsaures Vanadinoxyd umgewandelt.

Die Vanadinoxydsalze werden nicht durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; aber durch die Sulfhydrate werden sowohl sie als das Vanadinoxydhydrat in Sulfovanadite, die sich im Wasser lösen, verwandelt; die Auflösung hat eine eben so reiche Purpurfarbe wie die übermangansauren Salze. Säuren bewirken in diesen Auflösungen einen braunen Niederschlag, der sich bald ansammelt und dann schwarz erscheint. Er ist das vanadinige Sulfid. Es kann, ohne sich zu verändern, ausgewaschen und getrocknet werden. In den alkalischen Hydraten, sowie in den alkalischen Schwefelbasen und Sulfhydraten, löst es sich mit Purpurfarbe auf. In der Siedhitze wird es auch von den kohlensauren Alkalien aufgelöst, aber die Farbe dieser Auflösung ist bräunlichgelb. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nicht zersetzt, wiewohl fast jedes Mal die Flüssigkeit, woraus es gefällt wurde, eine bläuliche Farbe behält, zufolge der Zersetzung einer kleinen Menge des im Entstehungszustande begriffenen Sulfids. Es besteht aus 1 Atom Vanadin und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{V}$, sein Atom wiegt 1259,216, und es enthält 68,023 proc. Vanadin und 31,977 proc. Schwefel.

2. *Vanadinsulfid.* Die Verwandtschaft des Schwefels zum Vanadin ist so schwach, dass wenn man in die wässrige Auflösung der Vanadinsäure Schwefelwasserstoffgas leitet, nur ein inniges Gemenge von Vanadinoxyd und Schwefel gefällt wird, aus welchem Säuren das erstere ohne Entwikkelung von Schwefelwasserstoffgas ausziehen und den Schwefel zurücklassen. Um Vanadinsulfid zu erhalten, muss man Vanadinsäure in einem Alkali-Sulfhydrat auflösen, oder die Auflösung eines neutralen vanadinsauren Alkali's durch Schwe-

felwasserstoffgas zersetzen, und alsdann das Vanadinsulfid durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure niederschlagen. Die Farbe des Niederschlags ist braun, aber viel weniger dunkel als die des vorhergehenden Sulfids, und dabei ist es sonderbar, dass sich bei dem Zusatz von Säure eine weit grössere Menge des Vanadinsulfids im Entstehungszustande zersetzt, als es unter denselben Umständen mit dem vorhergehenden Sulfid der Fall ist. Das Vanadinsulfid kann getrocknet und ohne Veränderung aufbewahrt werden. Es sieht schwarz aus, sein Pulver aber ist braun. Bei erhöhter Temperatur giebt es Schwefel und verwandelt sich in vanadiniges Sulfid. Es hat dieselben Auflösungsmittel, aber die Lösung hat eine dunklere Farbe, ähnlich dunklem Bier. Von Schwefelsäure wird es nicht zersetzt. Es besteht aus 1 At. Vanadin und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{V}$, sein Atom wiegt 1460,398, und es enthält 58,647 proc. Vanadin und 41,353 proc. Schwefel.

Phosphorvanadin. Das Vanadin kann in Phosphorgas bis zum Glühen erhitzt werden, ohne sich mit Phosphor zu verbinden; erhitzt man aber phosphorsaures Vanadinoxyd bis zum Weissglühen in einem Kohlentiegel, so wird es zu Phosphorvanadin reducirt, welches auf diese Weise eine poröse graue, nicht geschmolzene Masse bildet, die durch Druck den Glanz von Graphit annimmt.

Die Verbindungen des Vanadins mit den *Salzbildern* folgen unter den Haloïdsalzen dieses Metalles.

Verbindungen des Vanadins mit den Metallen. Dieser Theil der Geschichte des Vanadins ist noch unerforscht. Ich habe im Allgemeinen gefunden, dass sich das Vanadin leicht mit andern Metallen vereinigt; ich brauchte nur gewisse vanadinsaure Metalloxyde vor dem Löthrohre zu schmelzen, um sie zu Vanadin-Metallen zu reduciren; diese aber waren nicht geschmeidig. Bei den Arbeiten mit Vanadin in Platintiegeln vereinigt sich öfters das Platin oberflächlich mit Vanadin, ohne dass es dadurch weder seine Farbe noch seinen Glanz verändert; erhitzt man es aber alsdann bis zum Rothglühen, so bedecken sich die legirten Theile mit einer Schicht von geschmolzener Vanadinsäure, welche die fernere Oxydation verhindert. Indem man einen solchen Tiegel bis zum Rothglühen erhitzt, alsdann mit Kali wäscht, und dieses Verfahren 5 bis 6mal wiederholt, gelingt es, das Vanadin wieder

wegzuschaffen. Durch Behandlung des Tiegels mit schmelzendem zweifach schwefelsaurem Kali, oder mit einem Gemenge von Borax und Salpeter, erreicht man nicht so vollkommen den Zweck. Uebrigens werden die Tiegel nicht weiter dadurch verdorben.

6. Molybdän. (*Molybdänum.*)

Das Molybdän ist im Jahre 1778 von Scheele in einem Mineral entdeckt worden, welches bis dahin, wegen seiner Aehnlichkeit mit Graphit, mit diesem verwechselt worden war, und dem er daher den griechischen Namen des Graphits, Molybdäna, gab. Es besteht aus Molybdän und Schwefel. Ausserdem findet sich dieses Metall auch noch im Gelbbleierz, welches molybdänsaures Bleioxyd ist. Die Reduction der Molybdänsäure zu Metall gehört indessen nicht Scheele, sondern einem andern schwedischen Chemiker Hjelm an, welcher viele Versuche darüber anstellte. Nach Hjelm ist das Molybdän von Bucholz untersucht worden, dessen Arbeit darüber uns mit der Entdeckung des braunen und des blauen Molybdänoxyds bereicherte, und ausserdem zerstreute Beobachtungen enthielt, welche zeigten, dass noch Vieles näher zu ermitteln blieb, was ich in dem Folgenden, durch die Resultate einiger eigenen Versuche, auf eine befriedigende Art aufklären zu können hoffe.

Das Molybdän hat zum Sauerstoff geringe Verwandtschaft und ist leicht zu reduciren. Seine Oxyde, in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt, werden bei starker Glühhitze vollkommen und durch die ganze Masse zu Molybdänmetall reducirt, aber dieses ist äusserst strengflüssig. Wird geschmolzenes saures molybdänsaures Kali in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gegossen, und derselbe dann vor dem Gebläse erhitzt, so erhält man einen porösen Regulus, welcher da, wo er die Kohle berührte, so wie auch auf der innern Seite aller Blasenräume, matt weiss und metallisch ist, ähnlich weiss gesottenem Silber. Inwendig ist er grau. Sowohl Hjelm als Bucholz glückte es, Molybdän in halbgeflossenem Zustande zu erhalten, und letzterer erhielt sogar abgerundete, kugelförmige Körner von ¼ Loth Gewicht. In diesem Zustande ist das Molybdän silberweiss, mattem Silber ähnlich; es kann aber polirt werden. Bucholz fand sein

spec. Gewicht von 8,615 bis 8,636. Das geschmolzene Molybdän ist im Bruche dicht, lässt sich durch den Hammer etwas platt schlagen, ehe es berstet, und erhält sich in der Luft unverändert.

Zu chemischem Behuf, wobei der Zusammenhang und geschmolzene Zustand des Metalles unwesentlich sind, erhält man es am besten durch Reduction der Säure oder des Oxyds mittelst Wasserstoffgas, wobei man leicht einige Unzen Molybdän auf einmal reduciren kann. Man legt Molybdänoxyd oder Molybdänsäure in ein Porzellanrohr, und leitet, über Chlorcalcium getrocknetes, Wasserstoffgas darüber, während das Rohr zum Weissglühen erhitzt wird. Wenn sich kein Wasser mehr bildet, so wird die Operation abgebrochen und das Metall in einem fortfahrenden Strome von Wasserstoffgas erkalten gelassen. Man erhält dann das Molybdän in Gestalt eines aschgrauen Metallpulvers, welches Politur annimmt, die Elektricität leitet und von der Luft nicht verändert wird. — Das Molybdän wird auch vor dem Löthrohr auf der Kohle mit Hülfe von kohlensaurem Natron reducirt.

Wird Molybdän in offenen Gefässen zum anfangenden Glühen erhitzt, so oxydirt es sich zu braunem Oxyd, und wenn die Hitze bei braunem Glühen lange anhält, so wird es, nach Bucholz, endlich blau. Bei einer noch höheren Temperatur oxydirt es sich zu Säure, wobei es glimmt, raucht und auf der Oberfläche krystallisirte Molybdänsäure absetzt. Das Molybdän wird nicht von verdünnter Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure oder Fluorwasserstoffsäure aufgelöst; in concentrirter Schwefelsäure aber löst es sich mit Entwickelung von schwefliger Säure zu einer braunen Masse auf; von Salpetersäure wird es oxydirt und zu salpetersaurem Molybdänoxyd aufgelöst, wenn das Metall im Ueberschuss ist; ist aber die Säure im Ueberschuss, so bildet sich Molybdänsäure, welche sich absetzt. Von Königswasser wird es mit Leichtigkeit aufgelöst. Auf nassem Wege wird es nicht von Kalihydrat aufgelöst, und selbst im Schmelzen wird es dadurch nur sehr schwer und langsam unter Wasserstoffgasentwickelung oxydirt. Durch Salpeter wird es mit Heftigkeit oxydirt.

Das Atom des Molybdäns wiegt 598,520 und wird durch Mo ausgedrückt.

Sauerstoff-Verbindungen des Molybdäns. Das Molybdän hat drei Oxydationsstufen: zwei Oxyde, welche Salzbasen sind, und eine Säure.

1. *Molybdänoxydul* wird erhalten, wenn ein molybdänsaures Salz in wenig Wasser aufgelöst und mit Chlorwasserstoffsäure versetzt wird, bis dass sich die zuerst niedergefallene Molybdänsäure wieder aufgelöst hat, worauf die Flüssigkeit mit destillirtem Zink digerirt wird. Letzteres oxydirt sich dann auf Kosten der Molybdänsäure, und die Flüssigkeit wird zuerst blau, dann rothbraun und endlich schwarz, worauf sie, neben Chlorzink, ein Chlormolybdän enthält, aus welchem Alkali eine schwarze, flockige Materie fällt, welche Molybdänoxydulhydrat ist. Wenn das Zink lange auf die Flüssigkeit wirkt, so fällt es zuletzt Oxydhydrat aus, und die Flüssigkeit enthält dann nur Chlorzink. Man trennt das Oxydul vom Zinkoxyde dadurch, dass die Flüssigkeit zuerst mit der Menge kaustischen Ammoniaks gefällt wird, welche ungefähr zur Ausfällung des Oxyduls, mit Hinterlassung des Zinkoxyds, hinreichend ist, worauf die Flüssigkeit filtrirt wird. Das Oxydul wird zuerst mit ammoniakhaltigem Wasser mehrere Male ausgewaschen, um das Zinkoxyd, welches anhängen könnte, wegzunehmen, hierauf wird es mehrere Male mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepresst und dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Das Molybdänoxydulhydrat ist, wenn es eben auf das Filtrum genommen ist, schwarz, fängt aber während des Auswaschens an, heller und bräunlich zu werden, was von einer anfangenden höheren Oxydation herrührt. Wird es unter Wasser in einem offenen Gefässe aufbewahrt, so wird die obere Lage nach einigen Tagen rothbraun.

Das Zinkoxyd hängt dem Molybdänoxydul sehr hartnäckig an; man kann dieses aber ganz zinkfrei erhalten, wenn ein Molybdänoxydulsalz mit mehr Säure versetzt und mit einem Amalgam von Kalium geschüttelt wird, welches wenig Kalium enthält, so dass es nicht zu schnell zersetzt wird, worauf dann die schwarze Auflösung mit kaustischem Ammoniak gefällt wird.

Man kann die geschmolzene oder krystallinische Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Oxydul reduciren, ohne dass sie in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst

wird; aber hierzu ist dann eine längere Einwirkung erforderlich. Das Molybdänoxydul behält dann die schuppige Form der Säure bei, wird schwarz und sieht im Sonnenlichte dunkel messinggelb aus. Wird es auf's Filtrum genommen und gewaschen, so wird es sogleich rothbraun oder dunkel purpurfarben und beim Trocknen blau. Diese schnelle Oxydation ist bemerkenswerth, da sich das durch Ammoniak gefällte Oxydulhydrat nur sehr langsam oxydirt. Vermuthlich rührt diess daher, dass das reducirte Molybdänoxydul kein Wasser enthält, oder dass es die Form der Säure beibehält, wobei die durch den abgeschiedenen Sauerstoff entstandenen Räume offen stehen und dadurch eine schnellere Verbindung unterstützen. Ein kleiner Theil des zu Oxydul Reducirten löst sich mit dem Zink in der zugesetzten Säure auf. — Wird Molybdänmetall mit einem gleichen Gewichte Molybdänoxyd vermischt und in einem verschlossenen Gefässe erhitzt, so scheint das Gemenge völlig unverändert geblieben zu sein, und beide scheinen nicht auf einander zu wirken.

Das Molybdänoxydulhydrat ist in Säuren schwer auflöslich. Die Auflösung ist fast schwarz und undurchsichtig, wenn sie nicht mehr verdünnt ist. Sie schmeckt rein zusammenziehend, ohne Metallgeschmack, wenn sie zinkfrei ist. Wird das durch Ammoniak gefällte Molybdänoxydulhydrat im luftleeren Raume langsam erhitzt, so lässt es langsam sein Wasser entweichen; wird das übrigbleibende Oxydul, nachdem alles Wasser völlig entwichen ist, im leeren Raume zum anfangenden Glühen erhitzt, so fängt es Feuer und zeigt eine lebhafte, funkelnde Verbrennung, worauf das Oxydul mit einer pechschwarzen Farbe zurückbleibt. Es ist nun nicht mehr in Säuren auflöslich. An offener Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt schwach, mit Hinterlassung von Molybdänoxyd. Das mit Zink reducirte Oxydul bringt nicht diese Feuererscheinung hervor, was von dem Zinkoxyd herzurühren scheint, womit es verbunden ist, und welches das Ammoniak nicht auszuziehen vermag. Weder in kaustischem Alkali, noch in kohlensauren fixen Alkalien, ist das Oxydul auflöslich. Dagegen wird es von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst, wenn es damit aus seiner Auflösung in einer Säure gefällt und das kohlensaure Ammoniak im Ueberschusse zu-

gesetzt wird. Aus dieser Auflösung wird es wieder durch Kochen gefällt.

Das Molybdänoxydul besteht aus 1 Atom Molybdän und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Mo}$, sein Atom wiegt 698,520, und es enthält in 100 Theilen 85,69 Th. Metall und 14,31 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 16,713 Th. Sauerstoff auf.

2. *Molybdänoxyd.* Bucholz erhielt dasselbe, als er molybdänsaures Ammoniak in einen hessischen Tiegel einstampfte und es darin, wohl bedeckt, einer durch das Gebläse unterhaltenen, starken Hitze aussetzte. Das Oxyd bildet sich dann durch Reduction der Säure, auf Kosten des Wasserstoffs im Ammoniak, es backt durch die Hitze zusammen und bildet krystallinische, metallglänzende, dunkel kupferfarbene Schuppen von 5,666 spec. Gewicht. Dieses Oxyd enthält indessen eine Einmengung von Molybdänsäure, was daher kommt, dass ein Theil des Salzes sein Ammoniak ohne Zersetzung verliert. — Am leichtesten und in grösster Menge erhält man das Oxyd, wenn trockenes molybdänsaures Natron, welches, unbeschadet der Operation, einen Ueberschuss von Natron enthalten kann, sehr wohl mit fein geriebenem Salmiak vermischt und in einem bedeckten Platintiegel schnell erhitzt wird, bis sich kein Salmiakrauch mehr entwickelt. Man nimmt dann den Tiegel vom Feuer, übergiesst die erkaltete Masse mit Wasser, welches Kochsalz auflöst und ein braunes, fast schwarzes Pulver zurücklässt, welches hierauf mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali, zur Abscheidung der möglicherweise anhängenden Molybdänsäure, gekocht, abfiltrirt und ausgewaschen wird. Es stellt nun ein feines, schwarzes Pulver dar, welches nach dem Trocknen dunkelbraun und im Sonnenlichte purpurfarben und glänzend erscheint. — Das auf diese Weise erhaltene Oxyd ist in Säuren unauflöslich. Concentrirte Schwefelsäure und saures weinsaures Kali lösen gewöhnlich in der Digestion eine geringe Spur davon auf; nachdem diese aber aufgenommen ist, wird nichts mehr von dem übrigen aufgelöst, wie lange man sie auch zusammen digeriren mag. Salpetersäure verwandelt es in Molybdänsäure. Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. Auch wird es nicht auf nassem Wege von kaustischem Kali aufgelöst oder oxydirt.

Das Molybdänoxyd kann auch auf nassem Wege erhalten werden, und bildet dann ein Hydrat; in diesem Zustande verbindet es sich mit Säuren zu Salzen, und hat Charaktere, welche sich an dem geglühten Oxyd nicht entdecken lassen. Das Hydrat kann auf mehrfache Weise erhalten werden: 1) Wenn eine concentrirte Auflösung von Molybdänsäure in einer anderen Säure, am besten Chlorwasserstoffsäure, mit Pulver von Molybdänmetall digerirt wird, bis dass die Flüssigkeit, welche sich erst blau färbt, eine tief dunkelrothe Farbe angenommen hat, worauf das Hydrat mit Ammoniak ausgefällt werden kann. 2) Wenn Molybdänchlorid, welches man erhält, wenn man trockenes Chlorgas über Molybdänmetall leitet, in Wasser aufgelöst und mit Ammoniak gefällt wird; und 3) wenn Molybdänsäure mit Chlorwasserstoffsäure übergossen und mit Kupfer digerirt wird, bis dass alle Molybdänsäure aufgelöst ist. Die Auflösung ist dunkelroth und wird mit Ammoniak gefällt, welches in so grossem Ueberschuss zugesetzt wird, dass es das Kupferoxyd aufgelöst behält. Das gefällte Hydrat muss mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen werden.

Das Molybdänoxydhydrat ist rostroth und dem durch kaustisches Ammoniak gefällten Eisenoxyd so ähnlich, dass man sie dem blossen Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann. Man kann zu den neutralen Auflösungen des Molybdänoxyds in Säuren lange Alkali zusetzen, ehe der Niederschlag, welcher sich sogleich zeigt, aufhört, sich wieder aufzulösen. Diess rührt davon her, dass das Hydrat in Wasser auflöslich ist, und dass es sich nicht eher niederschlägt, als bis die Flüssigkeit mit einer gewissen Menge Salz vermischt ist, welches jenes aus der Auflösung verdrängt. Mit einigen Säuren scheint es auch auflösliche basische Salze zu geben. Wenn man das Hydrat auf dem Filtrum wäscht, so fängt das Waschwasser bald an, sich gelb zu färben, was immer mehr zunimmt, bis dass endlich das Hydrat gänzlich aufgelöst und mitgeführt wird. Es wird wieder gefällt, wenn die Auflösung in die zuerst durchgegangene salzhaltige Flüssigkeit kommt. Man muss es deshalb mit einer Auflösung von Salmiak waschen und diesen dann mit Alkohol wegspühlen. Es löst sich zwar auch etwas in diesem auf, aber doch bei weitem nicht so wie im Wasser.

Man trocknet es dann über Schwefelsäure im luftleeren Raume, weil es sonst während des Trocknens leicht blau wird, wenigstens äusserlich. Lässt man das noch feuchte Hydrat auf Löschpapier an der Luft liegen, so wird es, in dem Maasse, als sich die Flüssigkeit in das Papier zieht, auf der Oberfläche glänzend, wie ein Pflanzenextract, welches zu zerfliessen anfängt, und nimmt dabei zugleich eine dunklere Farbe an. Dieser Umstand beruht wirklich auf einer anfangenden, von einer höheren Oxydation begleiteten Zerfliessung, wobei eine blaue und auflöslichere Verbindung gebildet wird; übergiesst man das so veränderte Hydrat mit Wasser, so zieht dieses zuerst die blaue aus und man erhält eine grüne Auflösung; giesst man diese ab, so löst sich dann das Hydrat mit rother Farbe in Wasser auf. Es bedarf viel Wasser zur Auflösung, und die völlig gesättigte Auflösung ist dunkel roth. Wird sie in verschlossenen Gefässen einige Zeit, z. B. 3 bis 4 Wochen lang, aufbewahrt, so gelatinirt sie, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren. Wird diese Auflösung mit einer Auflösung von Salmiak vermischt, so wird das Hydrat vollkommen ausgefällt. Die Auflösung des Hydrats in Wasser röthet das Lackmuspapier und diese Eigenschaft rührt nicht von einer fremden, mit aufgelösten, Säure her; denn wenn das Hydrat mit Salmiak gefällt wird, so verliert die Auflösung die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, während der Niederschlag dieselbe beibehält. Die Auflösung des Hydrats hat einen schwachen, gelinde zusammenziehenden und hintennach etwas metallischen Geschmack. Dem freiwilligen Verdampfen überlassen, gelatinirt sie zuerst und trocknet dann ohne wesentliche Farbeveränderung ein, ausgenommen an den Rändern, wo sie blau oder grün wird. Das trockne Hydrat ist dunkelbraun, fast schwarz. Es ist nicht mehr in Wasser auflöslich, nur die blau gewordenen Theile werden davon ausgezogen. Das trockne Hydrat giebt beim Erhitzen im luftleeren Raume sein Wasser ab, und es bleibt wasserfreies braunes Oxyd zurück. Ungeachtet der Eigenschaft des Hydrats, das Lackmuspapier zu röthen, besitzt es doch keine von den, die Säuren auszeichnenden Eigenschaften. Es wird nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Dagegen löst es sich, gleich verschiedenen Erden und Metalloxyden, in kohlensaurem Alkali auf. Ist das Hydrat einmal gefällt,

so

so wird es nur in sehr geringer Menge von dem kohlensauren Alkali aufgelöst; wird aber ein Molybdänoxyd-Salz mit kohlensaurem Alkali im Ueberschuss gefällt, so wird die ganze Quantität des Niederschlags aufgelöst. Es ist hierbei nicht ein kohlensaures Salz, welches aufgelöst wird, denn das Oxyd verbindet sich nicht mit dieser Säure. Bicarbonat löst viel mehr als das einfache Salz auf, und wenn die mit ersterem gebildete Auflösung gekocht wird, so wird ein Theil des Aufgelösten gefällt. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird durch Kochen vollkommen gefällt. Das Gefällte ist schwerer und heller gelb, als das mit kaustischem Ammoniak Gefällte, aber beim Auswaschen löst es sich wie dieses auf.

Lässt man eine Auflösung von Molybdänoxyd in kohlensaurem Alkali in einem offenen Gefässe stehen, so verliert sie allmälig ihre Farbe und verwandelt sich in molybdänsaures Salz. Die Salze des Molybdänoxyds mit Säuren sind in wasserhaltigem Zustande rostroth, aber in wasserfreiem sind sie fast schwarz, einige metallglänzend.

Das Molybdänoxyd besteht aus 1 Atom Molybdän und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Mo}$, sein Atom wiegt 798,520, und es enthält in 100 Theilen 74,95 Th. Molybdän und 25,05 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 33,40 Th. Sauerstoff auf.

3. *Molybdänsäure.* Diese wird aus dem, im Mineralreiche vorkommenden Schwefelmolybdän bereitet, welches so fein als möglich gepulvert und in einem umliegenden Tiegel so lange geröstet wird, als es noch nach schwefliger Säure riecht. Die Temperatur darf nicht höher als bis zum anfangenden Glühen gehen. Man erhält dann eine unreine Molybdänsäure in Gestalt eines schmutzig-gelben Pulvers. Sie wird durch Auflösung in kaustischem Ammoniak, Filtriren und Abdampfung der Auflösung gereinigt, wobei sich noch fremde Materien absetzen. Die Auflösung wird von Neuem filtrirt und zur Krystallisation abgedampft. Wenn man sie zum Erkalten hinstellt, wird noch etwas kaustisches Ammoniak zugesetzt, weil sich ein Theil davon während des Abdampfens verflüchtigt hat. Das krystallisirte Salz wird dann gelinde in einem offenen Tiegel mit der Vorsicht erhitzt, dass die Masse nicht schmilzt; hierdurch wird das Ammoniak ausgetrieben und die Säure bleibt rein zurück.

Die beste Art, die Säure rein zu erhalten, besteht indessen darin, dass man Molybdänoxyd mit Salpetersäure oxydirt, wobei man den Ueberschuss von Salpetersäure abraucht und den Rückstand gelinde glüht.

In diesem Zustande ist die Molybdänsäure eine weisse, leichte, poröse Masse, welche in Wasser zerfällt und sich in kleine, feine, seidenglänzende, im Sonnenlichte schimmernde Krystallschuppen zertheilt. Wird sie zum Rothglühen erhitzt, so schmilzt sie zu einer dunkelgelben Flüssigkeit; nach dem Erkalten ist sie blass strohgelb und krystallinisch, so dass sie sich beim Zerbrechen in Krystallschuppen theilt. Ihr spec. Gewicht ist 3,49. Eine geringe Einmengung von Alkalien vermehrt die Leichtflüssigkeit der Säure. In bedeckten Gefässen erhitzt, verträgt sie starkes Glühen, ohne zu verfliegen. In offenen Gefässen dagegen raucht sie und sublimirt sich schon bei der Temperatur, wobei sie schmilzt, und ihre Oberfläche bekleidet sich mit Krystallschuppen von sublimirter Säure. Am besten erhält man die Säure sublimirt, wenn sie in einem Platintiegel erhitzt wird, welcher mit einem einwärts gebogenen Deckel bedeckt ist, in welchem man beständig Wasser erhält. Durch den, durch die Abkühlung auf dem Deckel in dem Tiegel unterhaltenen Luftstrom bilden sich eine Menge Krystallschuppen, welche sich an den Wänden des Tiegels ansammeln. Die sublimirte Molybdänsäure bildet farblose, durchsichtige Blätter oder Schuppen.

Die Molybdänsäure ist in geringem Grade in Wasser auflöslich, welches davon die Eigenschaft erhält, Lackmus zu röthen und schwach metallisch zu schmecken. Das Wasser nimmt indess nicht mehr als $^1/_{570}$ seines Gewichts davon auf. Sie verbindet sich nicht chemisch mit Wasser; die Säure, welche sich aus Salpetersäure absetzt, wenn Molybdän oder dessen Oxyd darin aufgelöst werden, enthält nur eine geringe Menge Feuchtigkeit, welche ihr nicht chemisch anzugehören scheint. Vor dem Glühen ist sie in Säuren auflöslich, mit welchen sie eigene Verbindungen giebt, worin sie gewissermaassen die Rolle einer Basis spielt. Diese Verbindungen sind im Uebrigen wenig bekannt. Von zweifachweinsaurem Kali wird auch die zuvor geschmolzene Säure durch Kochen mit Wasser aufgelöst.

Die Molybdänsäure besteht aus 1 Atom Molybdän und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{Mo}$, ihr Atom wiegt 898,520, und sie enthält in 100 Theilen 66,613 Th. Metall und 33,387 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen darin 50,12 Th. Sauerstoff auf. Die Sättigungscapacität dieser Säure ist theils 1/3 und theils 1/6 ihres Sauerstoffgehalts, d. h. entweder 11,129 oder 5,564. Letztere findet bei ihren neutralen Salzen mit Alkalien statt, in welchem Falle sie der Kohlensäure gleicht, welche mit den Erden ein anderes Neutralitäts-Verhältniss hat, als mit den Alkalien.

Blaues Molybdänoxyd. Bei verschiedenen Metallen findet der Umstand statt, dass sich eine Oxydationsstufe mit einem andern Oxyd desselben Metalles verbinden kann, und die Verbindung scheint dann bei flüchtiger Betrachtung eine eigene Oxydationsstufe zu sein. Buchholz entdeckte, dass wenn Molybdänmetall mit 2 Th. Molybdänsäure zusammengerieben und dann einige Zeit lang mit Wasser gekocht werde, eine blaue Auflösung entstehe, welche er als eine eigene Oxydationsstufe betrachtete, und welcher er den Namen molybdänige Säure gab, weil die blaue Auflösung das Lackmuspapier röthete, und weil er sie mit Alkalien zu eignen Salzen verbunden zu haben glaubte. Sie wird auch erhalten, wenn 3 Th. Molybdänoxyd und 4 Th. Molybdänsäure lange mit Wasser zusammengerieben und dann gekocht werden. Die blaue Flüssigkeit wird über etwas metallischem Molybdän bei gelinder Wärme abgedampft und liefert eine extractartige blaue Masse. — Die beste Art, diese Verbindung in fester Form zu erhalten, ist, dass man in eine gesättigte, oder wenigstens nicht sehr verdünnte Auflösung von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniak so lange eine Auflösung von Molybdänchlorid tropft, als noch ein blauer Niederschlag entsteht. Die Salze verwechseln ihre Bestandtheile, man erhält Chlorammonium und molybdänsaures Molybdänoxyd, welches als ein blaues Pulver gefällt wird. In Wasser ist es auflöslich, jedoch sehr schwer auflöslich in einer salzhaltigen Flüssigkeit. Man filtrirt die Flüssigkeit, welche schwach blau durch's Filtrum geht, und auf demselben eine Materie zurücklässt, welche vollkommen Indigo gleicht. Enthält die Flüssigkeit einen Ueberschuss an Chlorid, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit grün. Der blaue Niederschlag wird mit Salmiak

wasser gewaschen, worin er unauflöslich ist. Wäscht man nachher den Salmiak mit reinem Wasser weg, so löst sich ein Theil des Pulvers darin auf, und die durchgehende Flüssigkeit ist so tief blau, dass sie undurchsichtig ist. Nach einigem Auswaschen mit kaltem Wasser wird der Niederschlag in kochendem Wasser aufgelöst, welches ihn in grösserer Menge als kaltes Wasser aufnimmt, und ohne dass er sich nachher ausscheidet. Er ist auch in Alkohol auflöslich. Will man ihn in trockener Gestalt aufbewahren, so lässt man das Pulver, nach Auswaschung des Salmiaks, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft trocknen, wobei es sich nicht höher oxydirt und nicht seine Eigenschaft, wiederum in Wasser auflöslich zu sein, verliert. Im luftleeren Raume erhitzt, giebt es Wasser ab und bildet nach dem Erkalten eine dunkelbraun-blaue Substanz, welche sich nicht mehr in Wasser auflöst. Die Auflösung der blauen Verbindung in Wasser röthet das Lackmuspapier, schmeckt kaum säuerlich, zusammenziehend und hintennach metallisch. An der Luft oxydirt sie sich nicht höher, oder es geschieht dieses wenigstens nur ganz langsam. Beim Abdampfen in der Wärme geschieht diess schneller. Löst man Salmiak in der blauen Flüssigkeit auf, so wird die blaue Verbindung wieder ausgefällt, und wenn die Menge des zugesetzten Salmiaks hinreichend ist, so wird die Flüssigkeit fast farblos. Die blaue Verbindung wird von Säuren aufgelöst, und bildet damit schön dunkelblaue Auflösungen, welche beim Abdampfen syrupdicke, extractartige, dunkelblaue Massen geben, die an der Luft, zumal in der Wärme, allmälig ihre Farbe verlieren. Dass dieselben chemische Verbindungen mit den Säuren sind, scheint daraus hervorzugehen, dass einige derselben nicht von Salmiak gefällt werden. Von den Alkalien wird die blaue Verbindung zersetzt, sie verliert sogleich ihre Farbe, es wird Molybdänoxydhydrat gefällt, und in der Flüssigkeit bleibt ein molybdänsaures Salz zurück. In sehr verdünnter Auflösung erhält sich die blaue Farbe bei Zusatz eines Alkali's, was wohl die Veranlassung zur Annahme der blauen molybdänigsauren Salze gegeben haben mag, deren Bucholz erwähnt. Dieses Verhalten zu den Alkalien setzt es ausser Zweifel, dass diese Verbindung molybdänsaures Molybdänoxyd ist. Aeltere Chemiker geben an, dass molybdänsaures

Zinnoxydul, welches sie blauen Carmin nannten, eine blaue Farbe habe. Diess ist indess unrichtig, und man sieht nun, dass ein Zinnoxydulsalz, indem es sich auf Kosten der Molybdänsäure zu Oxydsalz oxydirt, molybdänigsaures Molybdänoxyd hervorbringt, und dass folglich der blaue Carmin ein zusammengefälltes Gemenge von molybdänsaurem Zinnoxyd und molybdänsaurem Molybdänoxyd sein muss, in welchem die weisse Farbe des ersteren die dunklere blaue des letzteren heller macht. Es glückt mittelst Zinnbeitze, das molybdänsaure Molybdänoxyd als Farbestoff auf Wolle und Seide zu befestigen. Letztere erhält davon eine schöne Farbe, welche aber nicht tiefer als mittelblau wird. Man könnte sich von der Anwendung dieser blauen Farbe zum Grünfärben der Seide Nutzen versprechen, wenn das Material in grösserer Menge erhalten werden könnte. — Die Zusammensetzung des molybdänsauren Molybdänoxyds ist der der molybdänsauren Alkalien proportional, so dass die Molybdänsäure 6mal den Sauerstoff des Molybdänoxyds enthält, d. i. sie besteht aus 83 Theilen Molybdänsäure und 17 Th. Molybdänoxyd.

Die Molybdänsäure scheint sich mit dem Oxyde in einem noch grösseren Verhältnisse verbinden zu können. Wenn man in einer salzhaltigen blauen Flüssigkeit, welche Molybdänoxyd im Ueberschuss enthält, dieses mit kaustischem Ammoniak fällt, so erhält man einen schmutzig-grünen Niederschlag, welcher mit Salmiakwasser gewaschen werden kann, welcher aber von reinem Wasser auf die Weise zersetzt wird, dass dieses molybdänsaures Molybdänoxyd auszieht und das Hydrat mit seiner natürlichen Farbe zurücklässt. Digerirt man ein Gemenge von Molybdänsäure und Molybdänmetall mit Wasser in einem luftdicht verschlossenen Gefässe, so erhält man zuerst eine blaue Flüssigkeit, welche nach mehrtägig fortgesetzter Digestion grün wird und sich nicht weiter verändert. Diese Flüssigkeit scheint eine Auflösung der eben erwähnten Verbindung mit weniger Säure zu sein. Wird ein Alkali zugesetzt, so wird die Flüssigkeit rein gelb, aber es fällt nichts, weil der Salzgehalt darin unzureichend ist, um das aufgelöste Oxydhydrat zu fällen. Wird die grüne Flüssigkeit mit Salmiakpulver vermischt, so fällt die grüne Verbindung nieder. Auch aus der gelben

mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit fällt Salmiak, ungeachtet der Gegenwart des Ammoniaks, die grüne Verbindung.

Schwefelmolybdän. Man kennt vom Molybdän drei Schwefelungsstufen, ein Sulfuret und zwei Sulfide.

1. *Molybdänsulfuret;* es ist das im Mineralreich vorkommende sogenannte Molybdän. Es findet sich ziemlich oft im Granit, aber selten in einiger Menge angesammelt. Man trifft es an sehr vielen Punkten in Schweden; man hat es selbst innerhalb Stockholm gefunden. Es bildet krystallinische, bleigraue, metallglänzende, aus biegsamen Blättern zusammengesetzte Massen; fühlt sich fett an und schreibt auf Papier wie Graphit, giebt aber auf Porzellan einen dunkelgrünen Strich. Spec. Gewicht von 4,138 bis 4,569. In verschlossenen Gefässen schmilzt es nicht, oder verändert sich nicht bei höherer Temperatur. Im Kochen löst es sich, mit Entwickelung von schwefliger Säure, in Schwefelsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf. Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, aber nicht aufgelöst, dagegen wird es von Königswasser aufgelöst. Von kaustischem Alkali wird es im Kochen wenig angegriffen, aber durch Schmelzen damit entsteht eine Verbindung, welche sich mit brauner Farbe in Wasser auflöst, wobei sich aber das Verhältniss zwischen Schwefel und Metall verändert hat. Dieses Schwefelmolybdän besteht aus 1 Atom Molybdän und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Mo}}$, sein Atom wiegt 1000,85, und es enthält 59,80 proc. Molybdän und 40,20 proc. Schwefel.

2. *Molybdänsulfid.* Es entsteht durch Zersetzung einer concentrirten Auflösung eines molybdänsauren Salzes durch Schwefelwasserstoff und nachherige Fällung durch eine im Ueberschusse zugesetzte Säure. Dunkelbrauner, fast schwarzer Niederschlag, beim Trocknen schwarz, und zugleich etwas sauer werdend. Auf Porzellan giebt er einen schwarzbraunen Strich. Bei der Distillation giebt er Schwefel und verwandelt sich in graues Schwefelmolybdän. In kaustischen Alkalien schwierig auflösbar, leichter im Einfach-Schwefelkalium oder in Sulfhydraten, jedoch ohne Hülfe von Wärme nur langsam. Man kann diese Schwefelungsstufe erhalten, wenn Molybdänsäure in einem Sulfhydrat aufgelöst, und dann durch eine Säure gefällt wird; man erhält sie dann aber leicht mit Schwefel oder Molybdänsäure vermischt. Eine Auflösung

von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure giebt mit Schwefelwasserstoff Schwefel und eine blaue Auflösung, welche hernach grün wird und endlich gewöhnliches graues Schwefelmolybdän absetzt. Feuchte Molybdänsäure wird von Schwefelwasserstoffgas erst blau und dann schwarz.

Das Molybdänsulfid besteht aus 1 Atom Molybdän und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{M}$, sein Atom wiegt 1202,015 und es enthält 49,79 proc. Metall und 50,21 proc. Schwefel, d. h. es enthält auf 100 Th. Molybdän 100,84 Th. Schwefel.

3. *Molybdänübersulfid.* Um es zu erhalten, bereitet man sich eine Auflösung von Kalium-Sulfomolybdat (eine Auflösung von Molybdänsulfid in Schwefelkalium), und sättigt diese genau mit Molybdänsulfuret, oder besser kocht sie lange mit einem Ueberschusse desselben. Hierbei trübt sich die Auflösung und setzt ein schwarzes Pulver ab, welches auf das Filtrum genommen und so lange mit kaltem Wasser gewaschen wird, bis das durchgehende, mit Chlorwasserstoffsäure vermischt, nicht mehr einen schwarzbraunen, sondern einen rothen Niederschlag giebt. Dann wird die Masse im Filtrum mit kochendem Wasser übergossen, welches tief roth gefärbt durchläuft, und wenn es nichts mehr auflöst, wird das Durchgegangene mit im Ueberschusse zugesetzter Chlorwasserstoffsäure gefällt. Es entsteht dann ein dunkelrother, durchscheinender, voluminöser Niederschlag, der auf's Filtrum genommen und gewaschen wird. Dieses Sulfid schrumpft beim Trocknen sehr ein, wird grau und metallglänzend, und giebt ein zimmtbraunes Pulver. Es bildet sich dadurch, dass beim Kochen in der Flüssigkeit ein schwerauflösliches Salz von einer höheren Schwefelungsstufe (ein Uebersulfomolybdat) und graues Schwefelmolybdän entsteht, welche zusammen ausgefällt werden. Kaltes Wasser löst von dem gefällten Salze wenig oder nichts auf, aber kochendes löst es leicht auf, und die Säure scheidet daraus Schwefelmolybdän ab.

Das Molybdänübersulfid besteht aus 1 Atom Molybdän und 4 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime}{Mo}$, sein Atom wiegt 1903,18, und es enthält 42,65 proc. Molybdän und 57,35 proc. Schwefel, oder 100 Th. Metall und 134,46 Schwefel. — In den drei Schwefelungsstufen des Molybdäns verhalten sich also die Schwefelmengen unter einander wie 2, 3 und 4. Die beiden Sulfide

bilden mit den Schwefelbasen eigenthümliche Salze. Die Verbindungen des Molybdäns mit den *Salzbildern* werden bei den Haloïdsalzen dieses Metalles abgehandelt.

Vom Molybdän hat man noch keine technische Anwendung gemacht. C. G. Gmelin hat gefunden, dass es auf den lebenden thierischen Organismus giftige Wirkungen äussert, jedoch nur in geringerem Grade.

7. Wolfram (*Wolframium*).

Das Wolfram findet sich in mehreren Mineralien; die am häufigsten vorkommenden sind der Tungstein (Schwerstein), welcher aus wolframsaurer Kalkerde besteht, und der Wolfram, welcher ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul ist. Scheele fand zuerst, dass der Tungstein eine eigne Säure enthalte, die er Tungsteinsäure nannte; Bergman vermuthete, dass sie eine Metallsäure sei, und die Brüder d'Elhujart reducirten sie zu Metall. Dasselbe erhielt anfangs den Namen Tungsteinmetall, wurde aber später nach dem Mineral, worin es von d'Elhujart gefunden worden war, Wolfram genannt.*)

Aehnlich wie es bei Chrom und Molybdän der Fall ist, lässt sich zwar das Wolfram aus seinen Oxyden leicht reduciren, aber zufolge seiner grossen Strengflüssigkeit erfordert es bei seiner Reduction eine ausserordentlich heftige Hitze, um in geschmolznen Metallkörnern erhalten zu werden. Vor dem Löthrohre erhält man es auf dieselbe Weise, wie Molybdän, als ein stahlgraues Metallpulver. Die Wolframsäure kann bei einer hinlänglich erhöhten Temperatur reducirt werden, wenn ein durch Chlorcalcium getrockneter Strom von Wasserstoffgas so lange darüber geleitet wird, als sich noch Wasser bildet. Die Temperatur braucht hierzu nicht höher zu sein, als sie von Glasgefässen ausgehalten wird. Das Metall wird dann in Gestalt eines dunkelgrauen, schweren Pulvers erhalten, welches eisengrauen, metallischen Strich annimmt. Wendet man zur Reduction saures wolframsaures

*) Zu Scheele's Andenken wird es von einigen Chemikern Scheel (*Scheelium*) genannt; allein da sowohl dieser Name der schwedischen Sprache weniger gut anzueignen ist, als auch die Unsterblichkeit unseres Landsmannes keiner solchen Stütze bedarf, so habe auch ich dem Namen Wolfram den Vorzug gegeben.

Kali statt reiner Wolframsäure an, so wird die überschüssige Säure sehr leicht vom Wasserstoffgas reducirt, und zieht man dann das neutrale Salz mit Wasser aus, so bleibt das Metall mit hellerer Farbe und mehr Glanz zurück, als wenn die Säure allein angewandt wird, was gewiss eine Folge der einem Fluss ähnlichen Wirkung des neutralen Salzes ist. Aus einer Auflösung von wolframsaurem Ammoniak hat es Klaproth mit Zink reducirt, und als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Das durch Reduction mit Kohle erhaltene, zusammengeschmolzene Metall hat die Farbe und den Glanz von Eisen. Es ist so hart, dass es von der Feile schwer angegriffen wird. Es ist spröde, krystallinisch im Bruch, schwerflüssiger als Mangan, nicht magnetisch, wird in der Luft nicht verändert, und ist, nach Gold und Platin, das schwerste Metall. Sein eigenthümliches Gewicht ist 17,22 bis 17,6. Bei einer höheren Temperatur wird es leicht oxydirt und läuft mit einer tombackbraunen oder gelben, metallig-glänzenden Farbe an. Im pulverförmigen Zustande bis zum Glühen erhitzt, entzündet es sich und brennt.

Das Atom des Wolframs wiegt 1183,00 und wird mit W bezeichnet.

Oxydationsstufen des Wolframs. Man kennt beim Wolfram zwei Oxydationsstufen, nämlich ein Oxyd und eine Säure.

1. Das Wolframoxyd wird erhalten, wenn man, in einer gelinde glühenden Röhre, Wasserstoffgas über Wolframsäure leitet. Bei dieser Operation wird die Säure zuerst blau und dann braun. Durch zu hohe Temperatur wird sie leicht zu Metall reducirt. Am vortheilhaftesten wird dieses Oxyd, nach Wöhler, auf folgende Art erhalten: das Mineral Wolfram wird fein gerieben, mit 2mal so viel kohlensaurem Kali vermischt und in einem Platintiegel geschmolzen; darauf wird die geschmolzene Masse in kochendem Wasser aufgelöst, die Auflösung von den unaufgelösten Metalloxyden abfiltrirt, und dann mit einer Auflösung von 1⅓ Th. Salmiak vermischt, damit zur Trockenheit abgeraucht, und endlich die Salzmasse in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Bei dieser Operation wird Chlorkalium und wolframsaures Ammoniak gebildet, welches letztere in der Hitze sich so zersetzt, dass Wasser, Stickgas und Wolframoxyd gebildet werden, wobei die Oxydation des Oxyds durch das geschmol-

zene, dasselbe umgebende, Chlorkalium verhindert wird. Die Salzmasse wird in Wasser aufgelöst und das Unaufgelöste, zur Entfernung von vielleicht nicht reducirter Säure, mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali digerirt. Das Oxyd wird hierauf wohl ausgewaschen und getrocknet. Es stellt so ein fast kohlenschwarzes Pulver dar.

Das mit Wasserstoffgas reducirte Oxyd ist braun, und kann krystallinisch und metallglänzend erhalten werden, wenn man zu dieser Reduction solche krystallinische Wolframsäure nimmt, wie sie durch Zersetzung von krystallisirtem wolframsauren Ammoniak in einem offenen Gefässe erhalten wird. Das Oxyd giebt dann durch Druck einen dunkel kupferfarbenen Strich. Wöhler hat gezeigt, dass es auf nassem Wege in kupferrothen, metallglänzenden Schuppen erhalten werden kann, wenn Wolframsäure mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen und Zink hinzugelegt wird, wobei sich die Wolframsäure allmälig in Oxyd verwandelt; solches Oxyd oxydirt sich aber, selbst unter der Flüssigkeit, bald wieder zu Säure, und kann nicht ohne augenblickliche Oxydation auf's Filtrum genommen und getrocknet werden. Das auf trocknem Wege bereitete Oxyd dagegen lässt sich unverändert aufbewahren. Noch weit unter der Glühhitze entzündet es sich und verglimmt, wie Zunder, zu Wolframsäure. Mit Säuren giebt es, so viel bekannt ist, keine Salze. Wird es mit einer concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt, so löst es sich mit Wasserstoffgas-Entwickelung zu wolframsaurem Kali auf.

Das Wolframoxyd besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{W}$, sein Atom wiegt 1383,00, und es enthält 85,54 proc. Wolfram und 14,45 proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Wolfram nehmen 16,9 Th. Sauerstoff auf.

Wöhler hat eine sehr interessante Verbindung dieses Oxyds mit Natron entdeckt, welche erhalten wird, wenn man in schmelzendem wolframsauren Natron so viel Wolframsäure, als es aufzunehmen vermag, auflöst, und diese Masse dann in der Glühhitze mit Wasserstoffgas reducirt. Nach Ausziehung des unzersetzten neutralen Salzes mit Wasser, bleibt die neue Verbindung in Gestalt metallglänzender, goldgelber Schuppen und regelmässiger Würfel zurück, welche eine täuschende Aehnlichkeit mit Gold haben. Diese Ver-

bindung hat eine bemerkenswerthe Beständigkeit. Weder Königswasser, Salpetersäure, Schwefelsäure, noch alkalische Auflösungen zersetzen dieselbe. Nur von Fluorwasserstoffsäure wird sie aufgelöst. Auf trocknem Wege wird sie bei höherer Temperatur von Sauerstoffgas, Schwefel und Chlor zersetzt. Sie kann nicht durch unmittelbare Behandlung von Natron mit Wolframoxyd hervorgebracht werden; eben so wenig liess sich eine entsprechende Verbindung mit Kali oder einer der alkalischen Erden hervorbringen. Sie besteht aus 87,6 Th. Wolframoxyd und 12,4 Th. Natron. Das Oxyd enthält also darin 4mal den Sauerstoff des Natrons, $= \dot{Na}\ddot{W}^2$.

2. *Die Wolframsäure* erhält man aus dem nach Wöhler's Vorschrift bereiteten Wolframoxyd, indem man es in offenen Gefässen verbrennt. Wenn man das wolframsaure Kali, welches man durch Schmelzen des Wolfram-Minerals mit Kali erhält, mittelst Salpetersäure niederschlägt, so wird die Wolframsäure mit einem geringen Antheil Alkali und Kieselerde abgeschieden. Bucholz hat aber gezeigt, dass die so dargestellte Säure sowohl Salpetersäure als Alkali enthält und gewissermaassen als ein saures Doppelsalz von Kali mit zwei Säuren anzusehen ist. Ich habe folgende Reinigungsmethode als die leichteste und sicherste gefunden: Die unreine Wolframsäure wird in Ammonium-Sulfhydrat aufgelöst, die Auflösung filtrirt und mit Salpetersäure gefällt, wobei Schwefelwolfram mit gelber Farbe abgeschieden wird. Es wird mit Wasser gewaschen, wozu man ein wenig Salpetersäure gemischt hat (weil es in reinem Wasser ein wenig auflöslich ist, eine Eigenschaft, die es mit dem Schwefelarsenik und dem Schwefelmolybdän theilt, wenn diese auf dem nassen Wege bereitet werden); darauf wird es getrocknet und bei gelinder Hitze geröstet. Man erhält dann die Säure als ein blass orangegelbes Pulver. In strenger Hitze wird sie ohne Gewichtsveränderung dunkelgrün. Sie erhält auch eine grüne Farbe, wenn sie eine Zeit lang der unmittelbaren Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt wird. Ihr eigenthümliches Gewicht ist 6,12. Von Wasser wird sie nicht aufgelöst, aber leicht von den kaustischen Alkalien. Wird sie mit einer Säure aus wolframsaurem Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag eine Verbindung von Wolframsäure mit der angewandten Säure, eine Doppelsäure. Schwefelsäure

und Wolframsäure bilden eine weisse Masse, die in freier Säure unauflöslich ist, und die also mit saurem Wasser ausgewaschen werden kann; sie löst sich nachher in reinem Wasser ziemlich leicht auf, und aus dieser Auflösung kann man sie durch Zusatz von Säure wieder ausfällen. Die Verbindung von Salpetersäure und Wolframsäure ist citronengelb. Sie ist in reinem Wasser weniger auflöslich, als die vorhergehende. Die Auflösung ist gelb. Sie wird nicht vom Alkohol aufgelöst. Die Verbindung von Wolframsäure mit Chlorwasserstoffsäure ist der mit Schwefelsäure ähnlich. Ich habe das Verhalten der andern Säuren zur Wolframsäure nicht untersucht.

Die Wolframsäure besteht aus 1 At. Wolfram und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{W}$, ihr Atom wiegt 1483,00; sie enthält 20,234 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall sind darin mit 25,355, d. h. mit 1½mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität in ihren neutralen Salzen ist ⅓ ihres Sauerstoffgehalts, oder 6,74. Sie giebt, so wie die Molybdänsäure, mit den Alkalien ausserdem noch Salze, worin der Sauerstoffgehalt der Base bloss die Hälfte von dem beträgt, den die Base im neutralen Salze enthält, nämlich 3,37, ohne dass die Salze deswegen sauer reagiren, weil die Säure so schwach ist und sich in diesem Falle wie die Kohlensäure verhält. Einige ihrer sauren Salze reagiren sauer; doch ist die Zusammensetzung dieser Salze nicht näher bestimmt worden.

Wenn die Wolframsäure eine theilweise Reduction erleidet, so wird sie, wie die Molybdänsäure, blau, z. B. wenn Zink in eine saure wolframhaltige Flüssigkeit gesetzt, oder Wasserstoffgas bei gelinder Hitze über Wolframsäure geleitet, oder wenn wolframsaures Ammoniak in einer Retorte durch Destillation zersetzt wird. In letzterem Falle erhält man ein schön indigblaues Pulver, welches wolframsaures Wolframoxyd ist. An offener Luft verbrennt es zu Säure und nimmt dabei nur sehr wenig an Gewicht zu. Von kaustischem Alkali wird es langsam ohne Rückstand zu wolframsaurem Alkali aufgelöst, indem sich das Wolframoxyd sowohl auf Kosten der Luft als des Wassers bei Gegenwart des Alkali's oxydirt. Wenn es, wie es sehr wahrscheinlich ist, hinsichtlich der Proportionen in der Zusammensetzung mit

der entsprechenden Molybdän-Verbindung analog ist, so besteht es aus 81,1 Th. Wolframsäure und 18,9 Th. Wolframoxyd, und bedarf nur 1⅓ Procent seines Gewichts Sauerstoff, um sich in Wolframsäure zu verwandeln. Oefters nimmt es weniger auf, weil es gewöhnlich mechanisch eingemengte Wolframsäure enthält.

Man entdeckt die Anwesenheit der Wolframsäure in Mineralien durch ihr Verhalten vor dem Löthrohre zum Doppelsalze von phosphorsaurem Natron und Ammoniak, wovon sie mit gelber Farbe aufgelöst wird, und womit sie im Reductionsfeuer ein blaues Glas von einer ausgezeichnet schönen Nuance giebt. Ist Kieselsäure oder selbst Thonerde zugleich im Glase aufgelöst, so ist es schwer, die blaue Farbe hervorzubringen; aber die blaue Farbe zeigt sich sogleich, wenn man ein wenig Zinn zusetzt und die Kugel damit umschmilzt. Bei einem Gehalt an Eisen erhält man ein Glas, welches, nachdem man die Kugel im Reductionsfeuer behandelt hat, beim Erkalten blutroth wird, aber mit Zinn umgeschmolzen, eine grüne Farbe annimmt.

Schwefelwolfram. Das Wolfram verbindet sich mit dem Schwefel in zwei Verhältnissen. Die eine Verbindung entspricht dem Oxyde, die andere der Säure.

1. Wolframsulfuret. Man erhält es, wenn Wolframsäure, mit 6 Theilen Zinnober vermischt, in einen Tiegel eingestampft und mit Kohlenpulver bedeckt wird, worauf man einen anderen Tiegel darüber umstürzt, und das Ganze eine halbe Stunde bis zum vollen Weissglühen erhitzt. Man kann es auch erhalten, wenn Schwefel in Dampfgestalt, oder Schwefelwasserstoffgas in einer weissglühenden Porzellanröhre über Wolframsäure geleitet wird. Es bildet ein schwarzes oder schwarzblaues, lockeres Pulver, welches weich ist und sich zu einer zusammenhängenden, auf der polirten Oberfläche stahlgrauen und metallglänzenden Masse zusammenschlagen lässt. Dieses Schwefelwolfram besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{W}$, sein Atom wiegt 1585,33, und es enthält 25,4 Procent Schwefel.

2. Wolframsulfid. Um es darzustellen, löst man Wolframsäure in einem Sulfhydrat auf, fällt die Auflösung durch eine im Ueberschuss zugesetzte Säure, wäscht den Niederschlag aus und trocknet ihn. Dieses Sulfid hat eine

leberbraune Farbe; nach dem Trocknen ist es schwarz, bekommt aber durch Pulvern seine ursprüngliche Farbe wieder. Es ist in dem Grade in Wasser löslich, dass es sich beim Auswaschen beständig vermindert und das durchlaufende Wasser sich gelb färbt. Von kochendem Wasser wird es in bedeutender Menge mit bräunlich-gelber Farbe aufgelöst; aber durch Zusatz von Salmiak oder Säure kann der grösste Theil des Sulfids wieder niedergeschlagen werden. Säuren machen es indessen nicht ganz unlöslich, denn wenn man es auch mit saurem Wasser auszuwaschen versucht, so läuft dieses doch stets gelb gefärbt durch. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure wird das Sulfid dichter und bekommt eine blauschwarze Farbe, ohne aber seine Löslichkeit in reinem Wasser zu verlieren. Lässt man eine Auflösung in kochendem Wasser durch Verdunsten sich concentriren, so trübt sie sich zuletzt und setzt an dem Rande eine durchsichtige gelbe, in der Mitte braunschwarze Masse ab, die beim Austrocknen zerspringt und ein grobes Pulver bildet, welches nun in Wasser nicht mehr so löslich ist als zuvor. Wird das Wolframsulfid in einer Retorte mit Wasser gekocht, so entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, aber in so geringer Menge, dass man es nicht von einer Verbindung von Schwefelwasserstoff mit dem Wolframsulfid ableiten kann. Wahrscheinlich rührt das Gas von einer auf Kosten des Wassers geschehenden Oxydation des Metalls her, welche Oxydation dem Bestreben der Wolframsäure, sich mit dem Wolframsulfid zu verbinden, zuzuschreiben ist. In der That scheint eine solche Verbindung zu bestehen; denn wenn man ein wolframsaures Salz (Oxywolframiat) mit einem Sulfowolframiat vermischt und man ein wenig davon vermittelst einer Säure zersetzt, so enthält der Niederschlag Wolframsäure und Wolframsulfid, obgleich die Flüssigkeit noch viel unzersetztes Schwefelsalz enthält. Die Farbe des Niederschlags ist blasser als die des reinen Sulfids, sie sticht ins Röthliche, und wird durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure nicht dunkler.

Unterwirft man das Wolframsulfid der Destillation, so geht zuerst etwas Wasser und Schwefelwasserstoffgas über, dann aber kommt Schwefel und in der Retorte bleibt Wolframsulfuret. Von Ammoniak und den feuerbeständigen kaus-

tischen Alkalien wird das Sulfid langsam aufgelöst; die Auflösungen sind, selbst wenn sie überschüssiges Alkali enthalten, dunkelbraun, und bekommen niemals die reine Farbe der Sulfowolframiate, welche man durch Zersetzung der Sauerstoffsalze mit Schwefelwasserstoff erhält. Die kohlensauren Alkalien lösen das Wolframsulfid bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe auf, unter gleichzeitiger Bildung von zweifach-kohlensauren Salzen; erst beim Kochen entwickelt sich Kohlensäuregas. Die Sulfhydrate werden bei der Digestion mit diesem Sulfid zersetzt.

Das Wolframsulfid besteht aus 1 Atom Wolfram und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{W}$, sein Atom wiegt 1786,495, und es enthält 33,78 Procent Schwefel.

Eine dem Molybdänübersulfid entsprechende Schwefelungsstufe des Wolframs ist nicht bekannt. — Das *Phosphorwolfram* ist noch nicht näher untersucht.

Chlorwolfram. Nach den Untersuchungen von Wöhler kann sich das Wolfram in mehreren Verhältnissen mit Chlor verbinden.

1. Wolframchlorür. Es entsteht, wenn metallisches Wolfram in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Das Metall brennt und es bildet sich eine dunkelrothe Verbindung, welche sich in dunkelrothen, feinen, zusammengehäuften Nadeln sublimirt. Es ist leicht schmelzbar, kommt bei einem wenig hohen Wärmegrad in's Kochen, und verwandelt sich in ein rothes Gas, von viel intensiverer Farbe als die des salpetrigsauren Gases. Das Wolframchlorür wird von Wasser in sich abscheidendes Wolframoxyd von schön violett-braunerner Farbe und in Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Kaustisches Kali löst dasselbe mit Wasserstoffgas-Entwickelung völlig auf. Ammoniak löst es ebenfalls mit einiger Gasentwickelung auf, bildet aber damit eine gelbe Auflösung, welche beim Erhitzen braunes Oxyd absetzt und farblos wird. Es besteht aus 1 Atom Wolfram und 2 Doppelatomen Chlor, $W€l^2$.

2. Wolframchlorid bildet sich, wenn Wolframoxyd in einem Strom von Chlorgas erhitzt wird. Das Oxyd entzündet sich, hinterlässt Wolframsäure, und das Chlorid sublimirt sich in weissen, schwach gelblichen, der natürlichen Borsäure ähnlichen Schuppen. Diese Verbindung ist sehr

flüchtig, sublimirt sich ohne zu schmelzen, und bildet ein dunkelgelbes Gas. Sie riecht stechend sauer, und zersetzt sich in Wasser bald in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Wird es auf einem Platinblech in der Flamme einer Spirituslampe erhitzt, so wird das aufsteigende Gas durch die Wasserdämpfe der Flamme zersetzt, und Wolframsäure in Gestalt eines leuchtenden Rauchs abgeschieden, der, wie Zinkblumen, in Flocken in der Luft herumfliegt. Es besteht aus 1 Atom Wolfram und 3 Doppelatomen Chlor, $W\text{Єl}^3$.

3. *Ein drittes Chlorwolfram* erhielt Wöhler mit dem vorhergehenden vermischt, als Schwefelwolfram in Chlorgas erhitzt wurde. Es ist viel schöner roth als das Chlorür, und bildet lange, durchsichtige Nadeln von dunkelrother Farbe. Es ist sehr leicht schmelzbar und schiesst beim Erkalten wieder in langen Krystallen an. Sein Gas ist roth, wie salpetrigsaures Gas. An der Luft wird es sehr schnell in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt, und in Wasser schwillt es auf, entwickelt Wärme und verwandelt sich im Augenblick mit zischendem Laut in Wolframsäure und Chlorwasserstoffsäure. Hieraus scheint hervorzugehen, dass es mit dem vorhergehenden gleiche Zusammensetzung hat, also von diesem eine isomerische Modification ist.

Wolframfluorid. Man erhält dasselbe, wenn Wolframsäure in Fluorwasserstoffsäure aufgelöst wird. Sie löst sich darin, besonders nach dem Glühen, schwer auf. Die Auflösung ist farblos und trocknet bei gelinder Wärme zu einer gelben Masse ein, welche zuletzt springt und grünlich wird. Wird sie vollkommen ausgetrocknet, so kann sie dann in verschlossenen Gefässen, ohne dass Fluorwasserstoffsäure entweicht, geglüht werden. Die blaue oder grünliche Masse wird von Wasser zersetzt, welches Wolframfluorwasserstoffsäure auflöst, die mit Salzbasen eigene Doppelsalze bildet, und ein weisses Pulver zurücklässt, welches aus Wolframsäure und Fluorwolfram besteht. Die von Wolframfluorwasserstoffsäure mit Salzbasen gebildeten Doppelsalze sind auf eine eigene Art zusammengesetzt, wovon ich bei Beschreibung des Kaliumsalzes mehr erwähnen werde.

Das Verhalten des Wolframs zum *Kohlenstoff* ist noch nicht bekannt; wahrscheinlich ist das durch Kohle reducirte Metall von Kohle bedeutend verunreinigt, und ein

zu

zu einem Korne zusammengeflossenes reines Wolfram den Chemikern noch unbekannt. Mit anderen Metallen lässt sich das Wolfram zusammenschmelzen, und einige seiner Legierungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer.

C. G. Gmelin hat die Wirkungen des Wolframs auf den thierischen Organismus untersucht, und gefunden, dass es, auch als Säure, vollkommen unschädlich ist.

8. Antimon. (*Antimonium, Stibium.*)

Das Antimon kömmt beinahe in allen Ländern vor. Man trifft es bisweilen in gediegenem Zustande, bisweilen oxydirt, am gewöhnlichsten aber mit Schwefel verbunden, an. Seine Erze sind schon sehr lange bekannt, obgleich Basilius Valentinus der Erste ist, der seiner Reduction zu Metall erwähnt hat. Es hat bei den Alchemisten so grosse Aufmerksamkeit erregt, dass gewiss kein Metall, selbst nicht Quecksilber und Eisen, nach so vielen verschiedenen Methoden behandelt worden ist. Dessen ungeachtet sind unsere Kenntnisse von diesem Metalle noch nicht vollständig.

Das metallische Antimon erhält man am leichtesten nach folgendem Verfahren: 4 Th. Schwefelantimon, 3 Th. roher Weinstein und 1½ Th. Salpeter werden feingerieben und sehr genau gemischt; die Masse wird dann nach und nach in kleinen Portionen in einen glühenden Tiegel geworfen, und nach beendigter Verpuffung noch im Feuer gelassen, bis dass sie vollständig geschmolzen ist. Je schneller diess geschieht, um so weniger Antimon geht verloren. Die geschmolzene Masse wird hierauf ausgegossen, und zwar am besten in eine erwärmte, inwendig mit Fett bestrichene, kegelförmige Form von Metall (einen sogenannten Giesspuckel), worin sich das Metall zu unterst senkt, und nachher von der Salzmasse leicht zu trennen ist. Wenn man diese Operation mit kleinen Quantitäten macht, so ist es am besten, alles im Tiegel kalt werden zu lassen, diesen darauf zu zerschlagen und den Metallklumpen herauszunehmen. Der Kohlenstoff in der Weinsäure und der Schwefel im Antimon werden bei dieser Reduction auf Kosten des Salpeters oxydirt, wobei das metallische Antimon abgeschieden wird und in der geschmolzenen Salzmasse zu Boden sinkt. Den Wein-

stein setzt man zu dieser Mischung, theils um durch das zurückbleibende Alkali das Salz schmelzbar zu machen, und theils um durch seinen Kohlenstoff einen Theil des Antimons, welches auf Kosten des Salpeters oxydirt wird, zu reduciren. Die bei dieser Gelegenheit gebildete Salzmasse enthält ein Gemenge von schwefelsaurem und kohlensaurem Kali mit Schwefelkalium, worin eine nicht unbedeutende Portion Schwefelantimon aufgelöst ist.

Das auf diese Weise dargestellte, und im Handel unter dem Namen *Regulus antimonii* vorkommende Antimon ist indessen stets durch Arsenik verunreinigt, welcher vor der Anwendung des Antimons zu medicinischem Behufe vollständig weggeschafft werden muss. Erst in neuerer Zeit ist man auf diesen Arsenikgehalt aufmerksam geworden. Unter den zu seiner Entfernung vorgeschlagenen Methoden ist die von Wöhler angegebene die einzige, welche dem Zwecke vollkommen entspricht. Nach ihm verfährt man folgendermaassen: 1 Th. fein gepulvertes Antimon wird mit 1¼ Th. Salpeter sehr innig zusammengerieben und alsdann noch ½ Th. gepulvertes wasserfreies kohlensaures Kali oder Natron zugemischt. Die Masse wird in einem hessischen Tiegel zum Glühen erhitzt. Sobald er schwach glüht, fängt sie an ruhig zu verbrennen. Wenn die Verbrennung vollständig geschehen ist, drückt man die Masse mit einem eisernen Spatel zusammen, bedeckt den Tiegel, und giebt noch etwa eine ½ Stunde lang stärkere Hitze, so dass die Masse zwar nicht in Fluss kommt, aber breiartig weich wird. Von Zeit zu Zeit drückt man sie wieder zusammen, wenn sie sich, in Folge der entwickelten Gase, aufgebläht hat. Alsdann nimmt man sie, noch glühend, also noch weich, vermittelst eines Spatels aus dem Tiegel, zerstösst sie zu Pulver und wirft sie in, schon im Voraus zum Kochen gebrachtes Wasser. Sie besteht nun, das überflüssige Alkali abgerechnet, aus antimonsaurem und arseniksaurem Alkali. Letzteres kann durch Wasser ausgezogen werden, das antimonsaure Alkali aber ist im Wasser unauflöslich. Nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen giesst man, nach starkem Aufrühren, die Flüssigkeit mit dem feinsten aufgeschlämmten Bodensatz von den noch nicht völlig aufgeweichten grösseren Körnchen ab, zerdrückt letztere in dem Gefässe selbst mit einem Pistill,

und kocht sie von Neuem mit Wasser aus. Alsdann giesst man die ganze Flüssigkeitsmasse zu der zuerst erhaltenen, lässt das aufgeschlämmte, pulverförmige antimonsaure Alkali sich absetzen, und giesst die sich rasch klärende alkalische Lauge davon ab. Durch wiederholtes Aufgiessen grosser Mengen reinen Wassers auf einmal, Umrühren, Klären und Dekantiren erhält man es bald vollständig ausgewaschen; man bringt es nun auf ein Filtrum und trocknet es. Die alkalische Lauge enthält nicht so viel Antimon aufgelöst, dass sich dessen Abscheidung durch Zusatz einer Säure lohnte. Es ist übrigens zu bemerken, dass sich die später aufgegossenen Waschwasser nicht mehr so vollständig klären, wie die erste, stark alkalische Lauge, dass sie wenigstens längere Zeit dazu erfordern. Daher kann man auch das antimonsaure Kali, nach Abgiessung der ersten Lauge, sogleich auf ein Filtrum bringen und auf diesem vermittelst eines Waschapparats*) auswaschen lassen.

Das so erhaltene antimonsaure Kali ist vollkommen arsenikfrei; es ist ein weisses Pulver. Wenn es gelb ist, so zeigt dieses einen Gehalt an antimonsaurem Bleioxyd an. Um es zu Metall zu reduciren, schmilzt man das antimonsaure Kali bei mässiger Glühhitze mit seinem halben Gewichte Weinstein zusammen. Man erhält dadurch einen wohlgeflossenen, wenig glänzenden, etwas geschmeidigen Regulus von Antimon-Kalium. Man zerschlägt ihn in kleinere Stücke und wirft sie, um das Kalium zu oxydiren und zu entfernen, in Wasser, worin sie mit grosser Heftigkeit Wasserstoffgas entwickeln. Das zurückbleibende kaliumfreie Antimonpulver wendet man so an, oder schmilzt es nochmals zu einem Regulus zusammen. — Bei dieser Reinigungsmethode ist der Zusatz von kohlensaurem Alkali zum Salpeter durchaus nothwendig, weil ohne die Gegenwart des freien Alkalis ein Theil der gebildeten Arseniksäure, wahrscheinlich mit Antimonoxyd verbunden, in der Antimonsäure zurückbleiben würde.

Man hat noch eine andere Methode, um das Antimon aus Schwefelantimon zu erhalten. Man erhitzt einen Tiegel bis zum vollen Weissglühen und wirft eine gewisse Quan-

*) Siehe im letzten Theil den Art. *Waschflasche*.

tität kleiner Nägel hinein. Wenn auch diese weissglühen, setzt man doppelt so viel Schwefelantimon zu, bedeckt den Tiegel und bringt die Masse zum Schmelzen. Der Schwefel verbindet sich dann mit dem Eisen, und das Antimon wird metallisch abgeschieden. Das erhaltene Metall ist eisenhaltig und wird in der Pharmacie *Regulus antimonii martialis* genannt. Um das Antimon von solchen ihm beigemischten Metallen, wie Eisen und Blei, zu befreien, schmilzt man es in fein gepulvertem Zustande mit seinem halben Gewicht, oder, wenn es sehr unrein ist, mit dem gleichen Gewicht Antimonoxyd zusammen, wodurch sich die anderen Metalle auf Kosten des Oxyds oxydiren und man einen Regulus von reinem Antimon erhält.

In reinem Zustande hat das Antimon eine silberweisse Farbe, starken Glanz und ein fein blättriges oder körnig krystallinisches Gefüge. Das im Handel vorkommende unreine Metall ist zinnweiss und oft so grossblättrig, dass sich wahre Blätterdurchgänge erkennen lassen. Das Antimon ist leicht krystallisirt zu erhalten, wenn man es nach dem Schmelzen langsam erkalten lässt, und nach Erstarrung der Oberfläche den noch flüssigen inneren Theil ausgiesst. Nach Haüy ist seine Krystallform ein Octaëder, nach Marx aber ein dem Würfel sehr nahe kommendes Rhomboëder, dessen Form nicht mit dem regulären System vereinbar ist. Lässt man geschmolzenes Antimon in einem kegelförmigen Gefäss erstarren, so zeigt es auf seiner Basis eine sternförmige Krystallisation. Es ist spröde und leicht zu pulvern. Sein specifisches Gewicht ist 6,702 bis 6,86. In der Luft ist es unveränderlich. Es ist leicht schmelzbar; man giebt seinen Schmelzpunkt zu $+ 425^0$ an. In der Weissglühhitze verdampft es und lässt sich überdestilliren.

Das Atom des Antimons wiegt 806,452, und wird mit Sb bezeichnet (nach dem älteren Namen Stibium). Es geht meist zu Doppelatomen in Verbindungen ein; $\overline{Sb}$ wiegt 1612,904.

Verbindungen des Antimons mit Sauerstoff. Erhitzt man Antimon in der Luft, so kommt es in's Kochen, entzündet sich beim Rothglühen, und glimmt fort unter Ausstossung eines weissen Rauchs, der sich auf den kälteren, ihn umgebenden Körpern condensirt, und öfters in weissen, glänzen-

den Krystallen anschiesst, die früher *Flores antimonii argentei* oder *Nix antimonii* genannt wurden. Lässt man Wasserdämpfe über glühendes Antimon streichen, so wird es mit Explosion oxydirt und in Oxyd verwandelt. Erhitzt man ein kleines Stück Antimon auf der Kohle vorm Löthrohr, bis das geschmolzene Metall ins Kochen gerathen ist, und lässt es dann auf die Erde fallen, so entsteht aus der strahlenförmig zerspringenden Metallkugel ein leuchtender Stern. Diese Eigenschaft hat übrigens das Antimon mit anderen leichtflüssigen und leichtentzündlichen Metallen, z. B. mit Wismuth und besonders mit Zinn, gemein. Lässt man die völlig weissglühende Kugel auf der Kohle liegen, so fährt sie von selbst fort zu verbrennen, und um sie herum bildet sich auf der Kohle ein Netzwerk von blättrigen Krystallnadeln, innerhalb welchem man die Kugel brennen und glühen sieht.

Das Antimon hat ein Oxyd, welches eine Salzbase ist, und zwei Säuren. Wenn man bei der Entladung der elektrischen Säule durch Wasser das Antimon als positiven Leiter anwendet, so werden von der Oberfläche des Metalles graue Flocken abgeschieden, deren Menge sich langsam vermehrt. Sie scheinen ein Suboxyd zu sein. Uebergiesst man sie mit Chlorwasserstoffsäure, so verändert sich ihre Form und ihr Volumen; sie werden zu Antimon reducirt, und die Säure hält Antimonoxyd aufgelöst.

1. *Antimonoxyd.* Man erhält es, wenn Antimon in Salpetersäure aufgelöst und das dabei erhaltene basische Oxydsalz mehrere Mal nach einander mit Wasser digerirt wird, bis das Wasser nicht mehr auf Lackmuspapier sauer reagirt. Es bildet dann ein weisses Pulver, welches ein etwas unreines Ansehen hat. Man erhält es auch, wenn man Antimonchlorür im Kochen mit überschüssigem kohlensaurem Kali zersetzt, wobei die Kohlensäure, welche sich nicht mit dem Oxyd verbindet, als Gas entweicht. Das auf diese Art bereitete Antimonoxyd enthält kein chemisch gebundenes Wasser, aber es ist etwas in Wasser auflöslich. Bei einer höheren Temperatur nimmt es eine gelbe Farbe an, und wenn es im lockeren Zustande in einem offenen Gefässe an einer Kante schnell erhitzt wird, so entzündet es sich und verbrennt, wie Torf, zu antimoniger Säure. In der Glühhitze schmilzt es und bildet eine gelbe Flüssigkeit, die erkaltet ein perlgraues

Ansehn hat und krystallisirt ist. Es macht die Base einiger Sauerstoffsalze aus. Es ist dieses Oxyd, welches die glänzenden Krystallnadeln bildet, die sich um brennendes Antimon sublimiren. Man unterscheidet es von den anderen beiden Oxyden des Antimons, sowohl durch die Leichtigkeit, womit es auf der Kohle zu Metall reducirt wird, als durch seine Leichtflüssigkeit und durch seine Flüchtigkeit; denn in verschlossenen Gefässen, wo es sich nicht höher zu oxydiren vermag, kann es bei einer hinreichenden Hitze ohne Rückstand sublimirt werden. Es findet sich als Seltenheit im Mineralreich krystallisirt und von 5,56 spec. Gewicht. Diese Krystalle, so wie auch allem Anschein nach die auf verbrennendem Antimon sich bildenden Krystallnadeln, gehören zu dem zwei und zweigliedrigen System. Auf den letzteren aber findet man auch nicht selten Antimonoxyd in regulären Octaëdern krystallisirt, so dass also das Antimonoxyd auch mit der arsenigen Säure isomorph krystallisiren kann, wie man denn auch im Allgemeinen gefunden hat, dass sich Arsenik und Antimon, ohne Veränderung der Krystallform, in vielen mineralischen Verbindungen einander ersetzen können, demzufolge also zu schliessen ist, dass diese Metalle isomorphe Verbindungen geben. Man kennt noch nicht die Umstände, unter welchen man die eine oder die andere Form des Antimonoxyds willkührlich hervorbringen kann. Gewöhnlich aber erhält man sie beide zugleich, nämlich glänzende octaëdrische Krystalle, aufsitzend auf prismatischen Antimonoxyd-Krystallen, wenn man einige Loth Antimon auf einer Kohle vor der Glasbläserlampe, oder am besten in einer Muffel bis zum Weissglühen erhitzt, und das verbrennende Metall langsam erkalten lässt. — Diese Umstände scheinen für zwei isomerische Verhältnisse auch bei diesem Oxyd zu sprechen, auf die man zwar bisher noch nicht aufmerksam war, die sich aber künftig wohl bestimmt herausstellen werden. In dieser Beziehung kann ich anführen, dass man bei der Auflösung von Antimonoxyd in zweifach weinsaurem Kali zweierlei Salze bekommt, von denen das eine krystallisirbar ist, das andere aber eine gummiartige Masse bildet. In beiden findet man jedoch dieselbe Oxydationsstufe und beide sind gleich zusammengesetzt. Bei den Säuren des Antimons werden wir

eine ähnliche Neigung, in ihren Verbindungen mit Basen mehrere isomerische Modificationen zu bilden, wiederfinden.

Das Antimonoxyd verhält sich zu den Alkalien wie eine schwache Säure. Uebergiesst man so eben aus Antimonchlorür durch Wasser gefälltes Antimonoxyd mit kaustischem Kali, so wird ein Theil des Oxyds aufgelöst, aber der grössere Theil verliert in wenigen Augenblicken seine voluminöse Beschaffenheit und fällt zu einem feinen, graulichen, krystallinischen Pulver zusammen, welches eine neutrale, in Wasser schwerauflösliche Verbindung von Antimonoxyd mit Kali ist. Dieselben Erscheinungen finden auch mit Natron und Ammoniak statt.

Das Antimonoxyd besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Sb}}$, sein Atom wiegt 1912,904, und es enthält 15,68 Procent Sauerstoff, oder 100 Th. Antimon nehmen darin 18,6 Th. Sauerstoff auf. Seine Sättigungscapacität, als Säure, ist $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffgehalts, oder 5,227.

Dieses Oxyd macht einen Bestandtheil mehrerer pharmaceutischen Präparate aus. Zu diesem Endzweck bereitet man es auf die Weise, dass man Schwefelantimon röstet, bis aller Schwefel verbrannt ist, und darauf der Rückstand mit $\frac{1}{20}$ bis $\frac{1}{16}$ seines Gewichts Schwefelantimon genau vermischt und in einem Tiegel bis zum Schmelzen erhitzt. Die geschmolzene Masse wird ausgegossen und pulverisirt. Sie muss im Bruch krystallinisch, aber nicht glasig sein; im letzteren Fall enthält sie Schwefelantimon. Der Vorgang bei dieser Operation besteht darin, dass das Schwefelantimon bei dem Rösten in antimonige Säure verwandelt, und diese durch das nachherige Umschmelzen mit Schwefelantimon zu Antimonoxyd reducirt wird. Indem man das so erhaltene Oxyd als feines Pulver mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali bis zur Trockne einkocht, die Masse glüht und alsdann auslaugt, erhält man ein zur medicinischen Anwendung taugliches, arsenikfreies Antimonoxyd, da die arsenige Säure mit dem Kali vom Wasser aufgelöst wird. Das ausgewaschene Oxyd ist aber nun kalihaltig und enthält, nach Brandes, $6\frac{1}{3}$ proc. Kali.

2. *Antimonige Säure* erhält man, wenn Antimon durch Salpetersäure oxydirt, und die Masse zur Trockne abgedampft und geglüht wird. Man erhält sie auch durch Röstung von

Schwefelantimon. Sie ist schneeweiss, nimmt aber beim Erhitzen eine gelbe Farbe an. Sie ist unschmelzbar und feuerbeständig. Sie lässt sich weit schwieriger, als das Antimonoxyd reduciren; und vor dem Löthrohre auf Kohle verfliegt sie in der inneren Flamme, ohne Metallkugeln zu geben, weil das Metall verdampft, so wie es reducirt wird. Schmilzt man sie auf Kohle mit Alkali, so kann man Metallkugeln bei der Reduction darstellen. In einem Tiegel mit kaustischem oder kohlensaurem Kali geschmolzen, verbindet sie sich damit, und wenn die Verbindung in Wasser aufgelöst und eine Säure zugesetzt wird, so schlägt sie sich mit weisser Farbe nieder. Dieser Niederschlag ist wasserhaltige antimonige Säure. Sie röthet das Lackmuspapier, giebt 5,26 Procent reines Wasser, wenn sie erhitzt wird, und verliert die Eigenschaft, sauer zu reagiren. Die wasserhaltige antimonige Säure wird von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, aber sie setzt sich sogleich, oder nach einer Weile, wieder ab, wenn die Auflösung verdünnt wird. In Salpetersäure ist sie unauflöslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie in geringer Menge aufgenommen.

Die antimonige Säure besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 4 At. Sauerstoff, $\dddot{S}b$, und ihr Atom wiegt 2012,904. Es ist klar, dass diess auch eben so gut als ein Doppelatom von antimoniger Säure betrachtet werden kann. Sie enthält 19,87 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall sind darin mit 24,8 Sauerstoff, d. h. mit 1 1/3 so viel wie im Oxyd verbunden. Ihre Sättigungscapacität ist 1/4 von ihrem Sauerstoffgehalt, nämlich 4,97. Die wasserhaltige Säure besteht aus 1 Atom Säure und 1 At. Wasser, $\dot{H}\dddot{S}b$. Vermischt man die antimonige Säure innig mit metallischem Antimon nnd erhitzt das Gemenge in einem verschlossnen Gefässe, so schmilzt sie, indem sie zu Oxyd reducirt wird und dabei noch 1/3 so viel Antimon, als sie schon enthielt, aufnimmt.

3. *Antimonsäure.* Um sie darzustellen löst man Antimon in Königswasser auf, dampft die Auflösung zur Trockne ab, setzt alsdann concentrirte Salpetersäure zu und erhitzt die Masse bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen gehen darf, so lange, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man erhält sie dann als ein blassgelbes Pulver, welches, wenn es noch Salpetersäure zurückhält, dunkelgelb ist. Sie ist in

Wasser unauflöslich, hat keinen Geschmack und zersetzt die kohlensauren Alkalien auf dem nassen Wege nicht, dagegen verbindet sie sich mit ihrem Alkali und treibt die Kohlensäure aus, wenn sie zusammen erhitzt werden. Von kaustischem Alkali wird sie durch Kochen aufgelöst. Säuren schlagen aus der Verbindung ein weisses Pulver nieder, welches wasserhaltige Antimonsäure ist, die das Lackmuspapier röthet, und ohne Wärme, sowohl von der Chlorwasserstoffsäure als von den ätzenden Alkalien, aufgelöst wird. Die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure, mit wenigem Wasser verdünnt, schlägt sich gleich oder nach einer Weile nieder; wird sie aber auf einmal mit vielem Wasser vermischt, so erhält sie sich, nach L. Gmelin, klar, was mit der Auflösung der antimonigen Säure nicht eintrifft. Man erhält die wasserhaltige Säure auch, wenn eine Auflösung von Antimon in Königswasser mit Wasser niedergeschlagen wird, oder wenn Antimon mit seinem 4fachen Gewicht Salpeter verpufft, und die Masse zuerst mit Wasser und darauf mit Salpetersäure ausgelaugt wird. Die wasserhaltige Säure giebt bei einer gelinden Hitze ihr Wasser ab, welches 5,09 Procent ihres Gewichts ausmacht; sie verändert die Farbe in eine blasse, aber rein citrongelbe, und sie verliert dabei die Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen. Zum Glühen erhitzt, giebt sie Sauerstoffgas und wird in antimonige Säure verwandelt.

Die Antimonsäure besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Sb}}$, ihr Atom wiegt 2112,903, und sie enthält 23,66 Procent Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 31 Sauerstoff, d. h. $1\frac{2}{3}$ mal so viel wie im Oxyd auf. Demnach verhalten sich die Sauerstoffmengen in den drei Oxydationsstufen unter einander wie 3, 4 und 5. Die Sättigungscapacität der Antimonsäure ist $\frac{1}{5}$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 4,732. Die wasserhaltige Säure besteht aus 1 At. Säure und 1 At. Wasser, $\text{Ħ}\dddot{\text{S}}$.

Sowohl einige antimonsaure, als antimonigsaure Metallsalze, haben die Eigenschaft, dass wenn sie, nach Verjagung des Krystallwassers, einer gelinden Glühung ausgesetzt werden, sie von einer lebhaften Feuererscheinung durchfahren werden, ganz als wenn sie eine wirkliche Verbrennung erlitten; aber sie verändern dabei ihr Gewicht nicht. Ihre vor-

her gewöhnlich dunkele Farbe wird blass, beinahe weiss, und Säuren, wovon sie vorher mit Leichtigkeit zersetzt wurden, greifen sie jetzt nicht mehr an. Es ist also ganz dieselbe Erscheinung, welche wir schon beim Chromoxyd und bei der Zirconerde bemerkt haben, und wie dort bezeichnet sie auch hier bei den Salzen dieser Säuren den Uebergang von einem isomerischen Verhältniss zu einem anderen. Am besten gelingt der Versuch mit antimonsaurem Kupferoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd.

Schwefelantimon. Das Antimon verbindet sich in 3 Verhältnissen mit dem Schwefel.

1. Antimonsulfuret, oder vielleicht richtiger *unterantimoniges Sulfid* genannt. Es ist das gewöhnlichste Antimonerz, und als Mineral unter dem Namen Grauspiessglanzerz bekannt. Künstlich kann es durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Schwefel erhalten werden; die Vereinigung ist von einer schwachen Feuererscheinung begleitet. Man erhält es auch, wenn Antimonoxyd oder antimonige Säure mit gleichen Theilen Schwefel erhitzt werden, wobei sich schweflige Säure bildet und Schwefelantimon zurückbleibt. — Das im Handel vorkommende Schwefelantimon wird durch Ausschmelzen im Grossen von der Gangart befreit, auf die Weise, dass mit dem Erz gefüllte steinerne Töpfe auf andere in die Erde gegrabene gestellt werden und um die ersteren herum Feuer gemacht wird. Das aus der Gangart ausschmelzende Schwefelantimon fliesst durch ein im Boden der oberen Töpfe befindliches Loch in die unteren Töpfe ab, und die Gangart bleibt in den oberen zurück. Das so erhaltene Product kommt unter dem Namen *Antimonium crudum* in den Handel. Es ist ein unreines Schwefelantimon, welches fast immer Schwefelblei und Schwefeleisen, und nicht selten auch Arsenik enthält.

Das Antimonsulfuret hat eine dunkelgraue Farbe, metallischen Glanz und strahligen, krystallinischen Bruch. Das fein geriebene Pulver des reinen Antimonsulfurets ist rothbraun; das Pulver des im Handel vorkommenden ist mehrentheils schwarz. Es ist leicht schmelzbar, geräth bei sehr hoher Temperatur in's Kochen und destillirt in verschlossenen Gefässen unverändert über. In concentrirter heisser Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Schwe-

felwasserstoffgas aufgelöst, welches ohne Rückstand von Kali aufgenommen wird. Seine Zusammensetzung ist also der des Oxyds proportional und es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{\mathrm{Sb}}$; sein At. wiegt 2216,398, und es enthält 27,23 Procent Schwefel und 72,77 Procent Antimon.

Als Schwefelbase verbindet es sich mit einigen Sulfiden; indessen hat es mehr Neigung, sich mit Schwefelbasen zu verbinden und damit Schwefelsalze zu bilden, die wir *Untersulfantimonite* (unterantimonigschweflige Salze) nennen, und von denen mehrere im Mineralreich vorkommen.

Das Antimonsulfuret kann auch auf dem nassen Wege bereitet werden, wenn man eine Auflösung von Brechweinstein mit Schwefelwasserstoffgas oder mit einem Sulfhydrat niederschlägt, wovon das im Salze befindliche Oxyd in Schwefelmetall verwandelt wird. Es bildet dann eine feuerrothe, flockige Masse. Das Antimonsulfuret ist in kaustischem Alkali sowohl, als in Sulfhydraten auflöslich, aber in weit grösserer Menge, wenn das Auflösungsmittel kochendheiss, als wenn es kalt ist; daher setzt die beim Kochpunkt gesättigte Auflösung beim Erkalten einen grossen Theil des aufgelösten Schwefelantimons als einen dunkelbraunen Niederschlag wieder ab, welcher in der Pharmacie den Namen *Kermes minerale* erhalten hat, und den man mit Unrecht als eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Antimonoxyd angesehen hat. Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, ist folgende: 1 Theil reines kohlensaures Kali wird mit 2⅔ Theilen fein geriebenem Schwefelantimon genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel langsam erwärmt, bis die Masse, ohne zu kochen, ruhig fliesst. Es oxydirt sich dabei auf Kosten des Kali's eine Portion Antimon; es bildet sich antimonsaures Kali und zugleich eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, von der ich weiterhin mehr anführen werde; dabei wird auch der mit dem oxydirten Antimon vorher verbundene Schwefel vom Kalium zu Schwefelkalium aufgenommen, welches sich mit dem Ueberrest des zugesetzten Schwefelantimons zu einem Schwefelsalz verbindet, worin das Antimon 3mal so viel Schwefel, als das Schwefelkalium enthält. Diese Masse ist leichtflüssig und gesteht zu einem leberbraunen Körper, *Hepar antimo-*

nii genannt, welcher aus der Luft Feuchtigkeit anzieht. Durch zugesetztes Wasser wird dieses Schwefelsalz zersetzt; es löst sich Schwefelkalium in der Flüssigkeit auf, und nimmt eine Portion Schwefelantimon in die Flüssigkeit mit, dessen Menge grösser ausfällt, je nachdem die Flüssigkeit mehr concentrirt ist, und weit mehr bei der Siedhitze, als in der Kälte beträgt. Man kocht deswegen die Masse mit Wasser, und filtrirt sie noch kochend durch ein vorher bis + 100° erhitztes Filtrum. Das Durchgehende ist klar und ungefärbt oder nur wenig gefärbt, aber es wird in wenigen Augenblicken trübe und setzt Schwefelantimon oder Kermes in leichten, braunen Flocken ab, die nachher auf einem anderen Filtrum gesammelt und gewaschen werden. Wenn die Flüssigkeit, woraus sich Kermes abgesetzt hat, mit dem unaufgelösten Rückstand gekocht wird, so nimmt sie eine neue Portion davon auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt, und dieses kann fortgesetzt werden, bis dass nur die Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon zurückbleibt, die von dieser Flüssigkeit nicht aufgelöst wird. Das auf diese Art auf nassem Wege bereitete Antimonsulfuret, oder der *Kermes minerale* der Pharmaceuten, ist ein häufig angewendetes inneres Arzneimittel.

Der Umstand, dass der durch Schwefelwasserstoffgas in Antimonoxydsalzen gebildete Niederschlag eine andere Farbe als der Kermes besitzt, hat viele Untersuchungen über die Ursache dieser Verschiedenheit veranlasst. Einige Chemiker nehmen an, dass in dem Kermes das Schwefelantimon mit einer gewissen Menge Antimonoxyds verbunden sei, und stützen ihre Behauptung auf die Thatsache, dass Weinsäure Antimonoxyd daraus ausziehe. Diess ist aber nur dann der Fall, wenn der Kermes Antimonoxyd-Kali (unterantimonigsaures Kali) enthält. Der einzige Unterschied, den ich gefunden habe, besteht darin, dass der Kermes stets eine kleine Menge einer alkalischen Schwefelbase enthält, die sich nicht durch Auswaschen entfernen lässt, und die also zu seiner Bildung nothwendig zu sein scheint.

Wird die Flüssigkeit, woraus sich Kermes durch Abkühlung abgesetzt hat, mit einer in kleinen Portionen allmälig zugesetzten Säure gemischt, so erhält man im ersten Augenblick einen helleren Niederschlag, der, wenn man ihn

einige Augenblicke stehen lässt, dunkelbraun und dem Kermes völlig ähnlich wird, mit welchem er auch, der Zusammensetzung nach, identisch ist. Filtrirt man die Flüssigkeit, wenn dieser Niederschlag sich gerade abgesetzt hat, welcher Punkt jedoch nicht so leicht zu treffen ist, und fällt dann die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Säure, so erhält man einen hellen, hochgelben oder feuerrothen Niederschlag, und es entwickelt sich endlich Schwefelwasserstoffgas. Dieser röthere Niederschlag ist eine höhere Schwefelungsstufe von Antimon, der antimonigen Säure proportional, und die sich theils durch die Zersetzung der in der Flüssigkeit befindlichen antimonigen Säure durch Schwefelwasserstoffgas, theils dadurch gebildet hat, dass während der Zeit, dass die Flüssigkeit der Berührung der Luft ausgesetzt gewesen war, ein Theil vom Kalium oxydirt worden ist, dessen Schwefel sich mit einem anderen Theil des Schwefelkaliums verbunden hat, welches dadurch einen Ueberschuss von Schwefel erhält, der sich im Augenblick des Niederschlagens mit dem Schwefelantimon verbindet und es auf eine höhere Schwefelungsstufe bringt.

Da beim Zusammenschmelzen von Antimonsulfuret mit kohlensaurem Kali, das Schwefelkalium durch die Oxydation des Antimons auf Kosten des Kali's, und nicht durch die Oxydation des Schwefels gebildet wird, so sollte man erwarten, dass die Auflösung, mit einer Säure niedergeschlagen, kein Schwefelwasserstoffgas entwickeln würde, weil dieses vom Antimonoxyd und der antimonigen Säure würde völlig zersetzt werden. Aber wir haben gesehen, dass die Verbindung von Antimonoxyd mit Kali schwerauflöslich ist, dass der grössere Theil des antimonigsauren Kali's in einer alkalischen Flüssigkeit unauflöslich ist, und dass eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelantimon, die im Wasser unauflöslich ist, zurückblieb, als der Kermes aufgelöst wurde; und die Abwesenheit dieser Stoffe aus der Auflösung ist Ursache, dass die Quantität des Schwefelwasserstoffs, die sonst zu ihrer Reduction würde nöthig gewesen sein, in Gasform entbunden wird. Die Bildung der antimonigen Säure bei dieser Operation hängt von zwei Umständen ab: in offener Luft vom Zutritt des Sauerstoffs, und in verschlossenen Gefässen davon, dass sich eine Portion metallischen Anti-

mons abscheidet, welches in regulinischer Form am Boden der geschmolzenen Masse wiedergefunden wird; denn das Antimon kann auf Kosten des Kali's nur zu Oxyd und nicht zu antimoniger Säure oxydirt werden, weil es nicht so viel Schwefel dem Kalium abgeben kann, als dem Sauerstoff entspricht, welchen das Antimon, um antimonige Säure zu bilden, aufnimmt. Wenn die Operation in verschlossenen Gefässen mit einem Schwefelantimon, das z. B. Schwefelblei enthält, gemacht wird, so enthält das reducirte Antimon etwas Blei, weil das Blei dem Kalium seinen Schwefel abgiebt und statt dessen das abgeschiedene Antimon aufnimmt.

Wird Antimonsulfuret in verschlossenen Gefässen mit einer weit grösseren Quantität kohlensauren Kali's, als es zersetzen kann, geschmolzen, so löst sich dann das Schwefelantimon mit dem Schwefelkalium in Wasser gänzlich auf, und es bleibt dabei ein gelbes Pulver zurück, welches bei einem unreinen Schwefelantimon eine dunkelgelbe, rothe oder braune Farbe hat. Dieses ist die vorher erwähnte Verbindung des Oxyds mit Schwefelantimon. Die Ursache, warum bei dieser Gelegenheit die ganze Portion des Schwefelantimons in die Auflösung mitfolgt, ist zwiefach; erstlich, weil sich dann das Schwefelkalium mit einer geringen Quantität Schwefelantimon verbindet, und zweitens, weil Schwefelantimon, wie wir es weiter unten sehen werden, an und für sich in kohlensaurem Kali auflöslich ist.

Kohlensaures Kali schmilzt, unter Entwickelung von Kohlensäuregas, mit Antimonsulfuret in allen Verhältnissen zusammen, und giebt, wenn letzteres in grossem Ueberschuss vorhanden ist, eine graue, starkglänzende, im Bruch ebene Metallmasse, die von Wasser nicht aufgelöst wird, und die ein rothbraunes Pulver giebt. Sie ist als eine Zusammenschmelzung von überschüssigem unterantimonigem Sulfid mit Kalium-Untersulfantimonit zu betrachten.

Legt man ein Stück Kalihydrat auf ein kleines Stück Antimonsulfuret und feuchtet beide mit Wasser an, so verbinden sie sich nach einer Weile mit Entwickelung von Wärme, und das Schwefelantimon wird durch seine ganze Masse gelb, oder, wenn es Blei enthielt, gelbbraun. Wird mehr Wasser zugesetzt, so löst sich eine Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelkalium auf, und 49 Procent

vom Gewicht des angewandten Antimons bleiben in Form eines hellgelben Pulvers zurück, welches von den älteren Chemikern *Crocus antimonii* genannt wurde. Das sich dabei Auflösende wird beim Erkalten oder durch Verdünnung nicht niedergeschlagen, wenn es überschüssiges Alkali enthält; aber Säuren schlagen es mit der vorher erwähnten Erscheinung nieder. Das Unaufgelöste ist ein Gemenge von zwei Stoffen, nämlich von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Kali, und von einer Verbindung von Antimonoxyd mit Antimonsulfuret. Wird dieses Gemenge in verschlossenen Gefässen erhitzt, so schmilzt es zum klaren gelblichen Glase. Es löst sich allmälig ganz auf, wenn man es mit verdünnter, kaustischer Lauge behandelt; aber bei Digestion mit einer stärkeren Lauge wird es nicht verändert. Chlorwasserstoffsäure, die mit so viel Wasser verdünnt ist, dass sie Antimonsulfuret nicht auflöst, löst die Verbindung des Antimonoxyds mit Kali auf, und zieht einen Theil des Oxyds aus der Verbindung mit dem Antimonsulfuret oder aus dem Crocus, dessen Farbe jedoch nicht davon verändert wird. Aber wenn man sie darauf mit Ammonium-Sulfhydrat übergiesst, so verwandelt sie sich wieder gänzlich in Antimonsulfuret und nimmt dessen braunrothe Farbe an. Mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wird sie leicht und mit Entwickelung von reinem Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand aufgelöst. Enthielt das angewandte Antimonsulfuret Blei, so bleibt nach der Auflösung des Crocus ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches sich leicht entzündet, beim Erhitzen verglimmt, und welches eine Verbindung von Antimon, Blei und Schwefel ist, die dadurch entstand, dass das Blei dem Alkali eine Portion Schwefel abgegeben, und statt dessen metallisches Antimon aufgenommen hat; es hat sich folglich in Antimonblei verwandelt. Die Auflösung von Antimonsulfuret in kaustischem Alkali ist wenig gefärbt, etwas in's Gelbe schillernd; aber wenn man eine, einigermaassen gesättigte Auflösung in concentrirter Lauge verdünnt, so färbt sie sich nach und nach, die ganze Masse nimmt zuletzt eine rothbraune Farbe an, und sie gesteht allmälig zur durchsichtigen Gallerte, ganz als wenn sie Kieselerde enthielte. Diese Gallerte ist Antimonsulfuret, welches durch die Verdünnung ausgeschieden wurde. Digerirt man Antimonsulfuret mit einer

einigermaassen concentrirten Auflösung eines Sulfhydrats, so wird es eben so, wie alle in Alkali auflöslichen Schwefelmetalle, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst; aber man kann auf diese Weise das alkalische Schwefelmetall nicht völlig gesättigt erhalten. Dessen ungeachtet gelatinirt die Auflösung durch Verdünnung mit Wasser. Wird Antimonoxyd mit Ammonium-Sulfhydrat behandelt, so verwandelt es sich in Antimonsulfuret, wovon sich jedoch ein Theil in der Flüssigkeit auflöst. Dagegen wird weder die antimonige Säure, noch die Antimonsäure davon verändert; aber wenn sie mit der Flüssigkeit gekocht werden, so entweicht Schwefelwasserstoffgas, und man erhält ein Gemenge von antimonigsaurem Alkali mit dem Sulfhydrate, welches, mit einer Säure niedergeschlagen, *Sulphur auratum antimonii* giebt. Die Säuren des Antimons sind durch diese Eigenschaft auf nassem Wege leicht von Oxyd zu unterscheiden.

Wird Antimonsulfuret mit kohlensaurem Kali gekocht, so erhält man eine gelbliche Auflösung, die in der Siedhitze filtrirt, beim Erkalten Kermes niederschlägt und einen sehr unbedeutenden Theil davon zurückhält. Das kohlensaure Salz wird während dieser Operation nicht zersetzt; es entwickelt sich kein gasförmiger Bestandtheil, und in der kalt gewordenen Flüssigkeit befindet sich weder oxydirtes Antimon, noch Schwefelkalium. Sie ist also nur als eine Auflösung anzusehen. Diese Methode, Kermes zu bereiten, war vormals in der schwedischen Pharmacopoe vorgeschrieben, aber man bedient sich ihrer nicht mehr, weil man mit derselben Quantität Materialien eine weit geringere Menge des Produkts erhält, als durch Schmelzen.

Nach einer Vorschrift von Cluzel indessen, soll diese Operation einträglicher werden, wenn man zu 1 Theil geschlämmtem Schwefelantimon 22½ Theile krystallisirtes, kohlensaures Natron und 250 Theile Wasser nimmt, und die Mischung ½ oder höchstens ¾ Stunden kocht, worauf sie durch einen erwärmten Trichter in ein vorher erwärmtes Gefäss filtrirt wird. Man wäscht darauf den Niederschlag mit gekochtem Wasser, und er muss, nach seiner Vorschrift, bei einer Temperatur, die nicht $+ 25^{0}$ übersteigt, getrocknet werden.

Noch eine andere Bereitungsart des Kermes, aus welcher zu-

zugleich hervorgeht, dass dieses Präparat keinen Sauerstoff enthalten kann, ist von **Fabroni** d. j. angegeben worden, und besteht darin, dass man in einem hessischen Tiegel ein zusammengeriebenes Gemenge von 3 bis 4 Theilen rohem Weinstein und 1 Th. Antimonsulfuret so lange erhitzt, bis kein Rauch von zersetzter Weinsäure mehr erscheint. Die erkaltete Masse wird gepulvert und, wie zuvor erwähnt wurde, in kochendem Wasser aufgelöst. Man soll dabei mehr Kermes erhalten und mit weniger Unkosten als auf die vorhergehenden Arten. Diese Operation unterscheidet sich von den vorhergehenden dadurch, dass hier die Kohle Kalium reducirt, welches sich auf Kosten eines Theiles Antimonsulfurets mit Schwefel verbindet, und dass folglich hier kein Crocus und kein Antimonoxydkali gebildet wird. Man kann indess mit Recht fragen, ob nicht die Gegenwart einer gewissen Menge dieser den Kermes wirksamer machen könne.

Die Bereitung des Antimonsulfurets auf dem nassen Wege, oder des *Kermes minerale*, wurde schon von **Lemery** beschrieben; die französische Regierung kaufte sie nachher als ein Arcanum im Jahre 1720 von einem Wundarzte, **La Ligerie**.

Das Antimon hat eine schwächere Verwandtschaft zum Schwefel, als die meisten Metalle; man hat sich daher schon lange des Antimonsulfurets zur Reinigung des Goldes bedient, wobei die fremden Metalle geschwefelt werden und das Antimon mit dem Golde zusammenschmilzt. Die Alchemisten nannten das Antimonsulfuret in dieser Hinsicht *Lupus metallorum*. Auch das gewöhnliche Antimonsulfuret wird, in fein geriebenem Zustand, als Arzneimittel gebraucht. Es hat den Namen *Antimonium praeparatum*.

Das Antimonsulfuret wird beim Glühen an der Luft zersetzt, der Schwefel wird oxydirt, und das Metall in unreine antimonige Säure verwandelt. Um diese Röstung zu machen, erhitzt man sehr fein gepulvertes Antimonsulfuret auf einem Scherben von unglasirtem Töpfergut, unter fortdauerndem Umrühren mit einem thönernen Pfeifenstiele, bei einer so gelinden Hitze, dass die Masse nicht schmilzt. Sollte sie schmelzen, so muss sie abgekühlt und auf's Neue pulverisirt werden. Die Temperatur kann gegen das Ende der Operation, ohne Gefahr vor Schmelzung, vermehrt wer-

den; und wenn sich kein Geruch von schwefliger Säure mehr zeigt, ist die Röstung vollendet. Man erhält dann eine graue Masse, die aus antimoniger Säure und aus zufälligen Ueberresten von Antimonoxyd und unzersetztem Schwefelmetall besteht.

Wird Antimonsulfuret, noch ehe es völlig ausgeröstet ist, in einen Tiegel gelegt und bis zum Glühen erhitzt, so erhält man eine geschmolzene Masse von glasigem Bruch, die mehr oder weniger mit dunkelbrauner oder dunkelhyacinthrother Farbe durchscheinend, und unter dem Namen Spiessglanzglas, *Vitrum antimonii*, in der Pharmacie bekannt ist. Sie wurde lange als eine eigene Oxydationsstufe vom Antimon angesehen, bis dass Proust zeigte, dass sie eine Verbindung von Antimonoxyd mit Schwefelmetall sei, die sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, weil sie sich gegenseitig nicht zersetzen können. Als einen Beweis, dass sie das Antimon als Metall und nicht als ein Salz mit schwefliger Säure oder Schwefelsäure enthalte, führt er an, dass, wenn 24 Th. Antimonoxyd mit 1 Th. Schwefel geschmolzen werden, sich schweflige Säure entwickelt, das Antimonoxyd vom Schwefel zu Antimonsulfuret reducirt, und ein sehr schönes, rubinrothes, klares Glas erhalten werde. Nimmt man, statt reinen Schwefel, Antimonsulfuret, so wird dieses vom Oxyd aufgelöst, und man erhält dasselbe rothe Glas, ohne die geringste Gasentwickelung. Daher pflegt man in den Apotheken, wenn man das Antimonmetall zu stark geröstet hat, so dass es vollkommen oxydirt worden ist, diesem durch Zusatz von $^1/_{10}$ bis $^1/_8$ Antimonsulfuret, welches mit dem Oxyd genau zusammengerieben und darauf geschmolzen wird, abzuhelfen. Je mehr Schwefel oder Antimonsulfuret man nimmt, um so dunkeler wird das geschmolzene Glas. $^1/_3$ Schwefel auf 1 Th. Oxyd giebt ein beinahe schwarzes Glas, und durch die Hälfte des Schwefels erfolgt eine völlige Reduction zu Antimonsulfuret. Das Vitrum antimonii soll, nach der Vorschrift der Pharmacopöe, durchsichtig und hell sein. Durch zu geringe Röstung enthält es öfters zu viel Antimonsulfuret, ist dunkelbraun von Farbe und hat wenig Durchsichtigkeit. Man empfahl das Vitrum antimonii zur Bereitung des Brechweinsteins, weil man glaubte, dass es eine eigene Oxydationsstufe wäre; seine Anwendbarkeit

hierzu hängt jedoch davon ab, dass Säuren bei der Digestion einen Theil des Oxyds ausziehen und Crocus antimonii unaufgelöst zurücklassen.

Crocus antimonii, Spiessglassafran, ist eine Verbindung in bestimmtem Verhältniss, die von einer chemischen Verwandtschaft zwischen dem Oxyd und dem Schwefelmetall abhängt, da im Gegentheil Vitrum antimonii entweder ein Gemenge davon mit dem Oxyd im Ueberschuss ist, wenn es schön durchsichtig ausfällt, oder mit überschüssigem Schwefelmetall, wenn es schwarz und undurchsichtig ist. Man findet diese Verbindung als Mineral in rothen nadelförmigen Krystallen; sie hat den Namen Rothspiessglanzerz erhalten. Nach den Versuchen von H. Rose ist diese Verbindung so zusammengesetzt, dass ⅓ des Antimons mit Sauerstoff zu Oxyd, und ⅔ desselben mit Schwefel zu Schwefelantimon verbunden sind. Es besteht dem zufolge aus 1 At. Antimonoxyd und 2 At. Antimonsulfuret, $\dddot{\text{Sb}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\text{Sb}}{}^{2}$, und enthält 66,69 proc. Antimonsulfuret und 33,31 proc. Antimonoxyd. Mischt man so eben niedergeschlagenes Antimonsulfuret mit Antimonchlorür, welches man mit schwacher Chlorwasserstoffsäure verdünnt hat, und setzt darauf Wasser zu, bis das Antimonoxyd sich niederzuschlagen anfängt, so verbindet es sich mit dem Schwefelmetall, welches, statt vorher braun zu sein, durch seine ganze Masse gelb wird. Digerirt man Antimonsulfuret mit Chlorwasserstoffsäure, bis dass sich Schwefelwasserstoffgas entwickelt, und versetzt das Gemenge nach einiger Zeit mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag von gleicher Zusammensetzung. Man hat auch verschiedene Methoden, um auf trockenem Wege Crocus antimonii zu bereiten; z. B. wenn man gleiche Theile Salpeter und Antimonsulfuret genau mischt und in kleinen Portionen in einem erhitzten eisernen Mörser verbrennt, wobei die Masse endlich so heiss gemacht wird, dass sie schmilzt. Nach dem Erkalten findet man dann zwei Schichten, von welchen die obere Hepar antimonii ist und weggenommen wird; die untere ist eine schwarze, halbglasige Masse, die, mit einem Theil der Masse der vorigen Schicht, die Verbindung, welche wir Crocus nennen, enthält. Die in Wasser auflöslichen Theile werden ausgelaugt, und man erhält ein safranbraunes Pulver, welches *Crocus antimonii elotus* ge-

nannt wird. Es besteht, nach Proust, aus ungefähr 1 Th. Oxyd und 2 Th. Schwefelmetall; aber es enthält zugleich die unauflösliche Verbindung des Antimonoxyds mit Kali, und aus diesem Grunde giebt es leichter, als das Vitrum antimonii, an Säuren Antimonoxyd ab.

Jod-Antimonsulfuret. Antimonsulfuret und Jod verbinden sich sehr leicht, nach Henry d. j. und Garot; sie werden wohl getrocknet zu gleichen Theilen mit einander vermischt und in einem kleinen Glaskolben bei einer sehr gelinden Hitze auf der Sandkapelle sublimirt. Es bildet sich dabei ein rothes Gas, welches sich in dem oberen Theile des Kolbens zu glänzenden, durchsichtigen, mohnrothen Schuppen condensirt. Diese Schuppen schmelzen und sublimiren sich wieder bei gelinder Hitze; werden sie aber schnell und stark erhitzt, so zersetzen sie sich auf Kosten der Luft, es sublimirt Jod, und Schwefel, so wie Antimon, oxydiren sich. Auch in Chlorgas werden sie zersetzt. Die unmittelbare Einwirkung des Sonnenlichts verändert sie nicht. Sie haben einen stechenden, unangenehmen Geschmack und widerlichen Geruch. Von Wasser werden sie zersetzt, es löst sich Jodwasserstoffsäure auf, und es scheidet sich ein Gemenge von Antimonoxyd mit Schwefel ab. Alkohol und Aether ziehen aus dieser Verbindung Jod aus und scheiden ein gelbes Pulver ab. Schwefligsaures Gas und Schwefelwasserstoffgas wirken nicht darauf. Wässrige Säuren und Alkalien zersezzen sie zuerst vermöge des Wassers, worauf die Wirkung auf die abgeschiedenen Materien auf gewöhnliche Weise folgt. Aus den von Henry und Garot angestellten analytischen Versuchen scheint zu folgen, dass sie aus Antimonsulfuret mit derjenigen Menge Jods besteht, welche das Antimon ohne Schwefel aufgenommen haben würde, in Folge dessen 100 Th. davon 23,2 Antimon, 8,9 Schwefel und 67,9 Jod enthalten.

2. *Antimoniges Sulfid.* Es wird erhalten, wenn antimonigsaures Kali in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Flüssigkeit mit vielem Wasser verdünnt und ein Strom Schwefelwasserstoffgas durchgeleitet wird. Der Niederschlag ist feuerroth und so ähnlich dem, welcher durch gleiche Zersetzung eines Antimonoxyd-Salzes erhalten wird, dass man sie dem Ansehen nach nicht von einander unterscheiden kann.

Getrocknet und erhitzt giebt es Schwefel ab und verwandelt sich in das Sulfuret. Von Chlorwasserstoffsäure wird es im Kochen mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Hinterlassung von Schwefel aufgelöst. Es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 4 At. Schwefel, $\overset{''''}{\text{Sb}}$, sein Atom wiegt 2417,563, und es enthält 66,72 proc. Antimon und 33,28 proc. Schwefel. — H. Rose hat gezeigt, dass wenn der Auflösung von antimonigsaurem Kali in Chlorwasserstoffsäure Weinsäure beigemischt wird, man bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffgas, aus noch nicht völlig ausgemittelten Gründen, die nächste Schwefelungsstufe erhalte.

3. Antimonsulfid wird erhalten, wenn dasjenige Chlorantimon, welches seiner Zusammensetzung nach der Antimonsäure proportional ist, oder selbst auch, wenn die wasserhaltige Antimonsäure mit Schwefelwasserstoffgas behandelt wird. Es hat eine viel blasser rothe Farbe, als die beiden vorhergehenden, und ist der Goldschwefel oder *Sulphur auratum ant.* verschiedener deutscher Pharmocopöen. Zu pharmaceutischem Behuf wird es am vortheilhaftesten erhalten, wenn 4 Th. kohlensaures Kali, 5 Th. Schwefelantimon und 1 Th. Schwefel zusammengeschmolzen, darauf in kochendem Wasser aufgelöst werden, und die Auflösung dann mit verdünnter Schwefelsäure gefällt wird. Ob diese hier in Rede stehende Schwefelungsstufe eine wirkliche Verbindung oder nur eine Zusammenfällung sei, ist nicht mit völliger Zuverlässigkeit ausgemittelt, denn man kann aus dem zu pharmaceutischem Behufe bereiteten Präparate durch Kochen mit Terpenthinöl Schwefel ausziehen. Es besteht aus 1 Doppelatom Antimon und 5 At. Schwefel, $\overset{'''''}{\text{Sb}}$, sein Atom wiegt 2618,728, und es enthält 61,59 Proc. Antimon und 38,41 Proc. Schwefel.

Phosphorantimon ist weiss, hat metallischen Glanz und blättrigen Bruch. Es schmilzt leicht und brennt in offener Luft mit grünlicher Flamme und einem weissen Rauch. — Antimon verbindet sich nicht, so viel man bisher weiss, mit Kohlenstoff.

Wasserstoffantimon soll nach Ruhlands Angabe entstehen, wenn man sich bei Zersetzung des Wassers durch die elektrische Säule des Antimons als negativen Leiters bedient, wobei sich von der Oberfläche des Metalles eine braune

Materie abscheidet, welche Wasserstoffantimon ist. Dieser Gegenstand verdient eine nähere Untersuchung.

Die Verbindungen des Antimons mit den *Salzbildern* werden bei den Salzen dieses Metalles abgehandelt.

Antimon-Metalle. — *Selenantimon* erhält man, wenn Antimon mit Selen zusammengeschmolzen wird, wobei sich die Masse gewöhnlich bis zum Glühen erhitzt und das überflüssige Selen abdestillirt. Es ist dem Schwefelantimon ähnlich, schmilzt bei der Glühhitze, und giebt erkaltet eine bleigraue, metallische, im Bruch krystallinische Masse. Wird es in offener Luft erhitzt, so entweicht zwar ein Theil Selen bei der Röstung, aber die Masse bedeckt sich bald mit einer glasartigen Schlacke. Auf dem nassen Wege kann diese Verbindung bereitet werden, wenn eine Auflösung von Brechweinstein mit Selenwasserstoffgas gefällt wird. Selenantimon schmilzt mit Antimonoxyd zusammen, und giebt Verbindungen, die dem Vitrum und dem Crocus antimonii entsprechen, denen sie auch dem Ansehen nach ähnlich sind. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Selenantimon sich zu den Alkalien ganz so wie das Schwefelantimon verhalte.

Arsenikantimon bildet eine spröde, graue Metallmasse, die auch im Mineralreiche vorkommt. Weder Antimon, noch Arsenik, zerlegen die Verbindungen, die der Schwefel mit einem von ihnen bildet.

Antimonkalium. Das Antimon verbindet sich leicht mit Kalium und Natrium unter Verbrennungs-Erscheinung, ungefähr bei dem Schmelzpunkte des Antimons. Die Verbindung ist spröde, schmilzt erst in der Glühhitze, und wird, mit Rückstand von Antimon, in der Luft und im Wasser zersetzt. Man erhält, nach Vauquelin's Versuchen, diese Legirung sehr leicht, wenn z. B. gleiche Theile saures weinsaures Kali und reines Schwefelantimon, oder am besten Antimonmetall, genau gemischt und in einem bedeckten Tiegel eine halbe Stunde, bis zur völligen Weissglühhitze, erhitzt werden. Man erhält nach dem Erkalten der Masse am Boden des Tiegels einen Regulus, welcher in Wasser gelegt, Wasserstoffgas entwickelt, Kali dem Wasser abgiebt und das Antimon zurücklässt. Man erhält es mit Natrium, wenn derselbe Versuch mit saurem weinsauren Natron und Antimon gemacht wird. Nach Serullas Versuchen werden

diese Verbindungen auch von kohlensaurem Kali oder Natron, Kohlenpulver und Antimon erhalten. Je weniger Antimon man nimmt, um so reicher werden sie an Kalium und Natrium. Serullas hat mit diesem Antimonkalium Kupfer und Silber eingeschmolzen, deren Gegenwart die Reduction des Kaliums nicht verhindert. Wird die erhaltene Masse zu einem feinen Pulver gerieben und auf ein Papier gelegt, so erhitzt sie sich und wird bald glühend. Sie wird am besten unter Steinöl aufbewahrt, denn das Kalium wird in der Luft oxydirt. Setzt man bei ihrer Bereitung einen Ueberschuss von Kohle zu, so erhält man eine pulverförmige Masse, die noch leichter sich von selbst entzündet, als die geschmolzene Legirung. Nach Serullas bekömmt man einen Pyrophor, wenn man Brechweinstein mit 2 Procent Kohle genau mischt und in einem lutirten Tiegel einer zweistündigen heftigen Weissglühhitze aussetzt. Man lässt die Masse im Tiegel erkalten, und wenn man sie nachher herausnimmt, so entzündet sie sich und brennt mit Funkensprühen. Oft geschieht es, dass wenn dieser Pyrophor, welcher gewöhnlich einen zusammenhängenden Klumpen bildet, aus dem Tiegel genommen wird, er sich nicht sogleich entzündet; kommt er aber dann mit der geringsten Menge Feuchtigkeit in Berührung, so zerspringt er mit einem Knall und die umhergeworfenen Theile gerathen in volles Glühen. Man muss sich deshalb in Acht nehmen, denselben nicht mit den Fingern zu berühren, wodurch er gewöhnlich zum Explodiren gebracht wird und dadurch Hände und Gesicht verletzen kann. Lässt man den Tiegel vor dem Oeffnen 5 bis 6 Stunden lang erkalten, so entzündet sich der Pyrophor nicht eher, als bis er befeuchtet wird, und schüttet man seinen Inhalt schnell in eine Flasche mit weiter Mündung, die dann mit einem eingeschliffenen Stöpsel verschlossen werden kann, so behält der Pyrophor seine Eigenschaft, in Berührung mit Wasser zu explodiren, Jahre lang.

Keine dieser Metallmischungen lässt sich bei der Weissglühhitze verflüchtigen.

Das Antimon wird in der Medizin sehr viel angewendet, und ist in vorigen Zeiten in unzähligen Formen versucht worden, von welchen jedoch nur wenige beibehalten sind. Die Antimonpräparate wirken, in grösserer Dose eingenom-

men, als heftige Brechmittel, die bisweilen zugleich laxiren; in geringerer Dose machen sie Ekel und befördern das Aufhusten in Brustkrankheiten, auch unterhalten und befördern sie die unmerkliche Ausdünstung. Ihr Gebrauch als Heilmittel wurde zuerst von Mönchen eingeführt, welche oft diese Mittel bei ihren Mitbrüdern missbrauchten und durch auf's Gerathewohl eingegebene grössere Dosen sehr gefährliche Wirkungen hervorbrachten, so dass diese Präparate eine Zeit lang von der Facultät in Paris gänzlich verboten wurden. Das Metall erhielt seinen Namen vom griechischen Worte *αντι* (gegen) und dem französischen *moine* (Mönch).

In den Künsten bedient man sich des Antimons als Zusatz zum Zinn und Blei, um sie härter zu machen, ferner zur Reinigung des Goldes, und in Verbindung mit Blei macht es die Metallmasse aus, deren man sich zum Schriftgiessen bedient.

9. Tantal. (*Tantalum.*)

Das Tantal ist im Jahre 1802 von Ekeberg entdeckt worden. Er fand es in zwei früher nicht bekannt gewesenen Mineralien, das eine aus Finland, welches er Tantalit, und das andere von Ytterby in Roslagen, welches er Yttrotantal nannte. Im Tantalit ist es als Säure mit Eisenoxydul und Manganoxydul, und im Yttrotantal mit Yttererde, Eisenoxyd, Uranoxyd und Wolframsäure verbunden. Man hat nachher diese Mineralien in der Gegend um Fahlun, und den Tantalit auch in Baiern und in Amerika gefunden; aber man kann sie dessen ungeachtet zu den seltensten Mineralien zählen. Den Namen Tantal leitete Ekeberg aus der Eigenschaft seines Oxyds, nicht von Säuren aufgelöst zu werden, her, indem er es mit der bekannten Fabel vom Tantalus verglich, der bis an das Kinn im Wasser stand, ohne seinen Durst stillen zu können.

Im Jahre vorher hatte der englische Chemiker Hatchett, in einem Minerale von Columbia in Amerika, einen eigenen metallischen Körper entdeckt, den er *Columbium* nannte, und dessen Oxyd die Eigenschaft einer Säure hatte, die sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege die Kohlensäure aus den Alkalien trieb, und mit dem Phosphor-

salz vor dem Löthrohr ein blaues, in's Rothe fallende Glas gab; Eigenschaften, die dem Oxyd des Tantals nicht angehören, die aber auf Wolframsäure deuten. Wollaston zeigte darauf durch Versuche mit dem von Hatchett untersuchten Mineral, dass Columbium und Tantal einerlei Metall seien, und da Wolfram ein sehr gewöhnlicher Begleiter des Tantals ist, so ist es sehr wahrscheinlich, dass Hatchett's Columbiumsäure ein Gemenge von Tantalsäure mit Wolframsäure gewesen ist, obgleich man behauptet, dass Wollaston die Anwesenheit von Wolfram im Columbit nicht habe entdecken können.

Das Tantal gehört zu der Anzahl von Körpern, welche von Kohle nicht vollständig reducirt werden können. Ekeberg versuchte seine Reduction im Kohlentiegel und erhielt eine graubraune, nicht metallische Masse, und dasselbe Resultat erhielt ich in Gemeinschaft mit den Herren Gahn und Eggertz. Wir bohrten in einen Kohlentiegel ein Loch von der Weite eines Gänsekiels, stampften geglühte Tantalsäure hinein und setzten sie dann in einem lutirten hessischen Tiegel 1½ Stunden lang einer sehr heftigen Gebläsehitze aus. Der Inhalt des Tiegels war nun zu einem Körper von der Gestalt des Loches zusammen gefallen, war schmäler und kürzer geworden, und war auswendig schwach glänzend und in's Gelbe oder Rothe ziehend, inwendig aber schwarzgrau, ohne allen Metallglanz. Wir hielten die so erhaltene Substanz für Tantal, weil sie brennbar war und sich beim Erhitzen in der Luft mit Feuererscheinung oxydirte. Als ich aber später versuchte, Tantal mittelst Kaliums aus einem Salze zu reduciren, welches denen analog ist, woraus Kiesel und Bor erhalten werden, nämlich aus Tantalfluorkalium, so erhielt ich einen mit ganz anderen Eigenschaften begabten Körper, der das rechte Tantal zu sein schien.

Es wird erhalten, wenn man das, durch gelinde Erhizzung von aller anhängenden Feuchtigkeit befreite, Salz auf dieselbe Art mit Kalium behandelt, wie ich bei Kiesel und Zirconium beschrieben habe. Das Tantal wird dann bei anfangender Glühhitze mit Feuererscheinung reducirt; und wenn man hierauf die Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das Fluorkalium auf und das Tantal bleibt als ein schwarzes Pulver zurück, welches ausgewaschen und getrocknet wird.

Dieses Pulver lässt sich bei der Temperatur, wobei Glas schmilzt, nicht schmelzen. Unter dem Polirstahle nimmt es eisengraue Farbe und Metallglanz an. Es leitet in diesem Zustande fast gar nicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich noch lange vor dem Glühen und verglimmt mit grosser Lebhaftigkeit zu Tantalsäure, und es bleibt dabei kein Theil unverbrannt, wie diess mit Kiesel und Bor der Fall ist. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Königswasser wirken so wenig auf dasselbe, dass selbst, nachdem sie mit dem Metallpulver gekocht worden sind, Alkalien daraus kaum Spuren fällen. Dagegen wird das Tantal mit Wasserstoffgasentwikkelung von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, welche sich damit sehr stark erwärmt. Noch schneller geht die Auflösung in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure vor sich. Auf nassem Wege wird das Tantalpulver nicht von kaustischem Alkali aufgelöst, aber beim Schmelzen damit oxydirt es sich sowohl auf Kosten des Wassers im Hydrate, als auf Kosten der Kohlensäure im kohlensauren Salze.

Die Eigenschaft des pulverförmigen, mit Kalium reducirten Tantals, die Elektricität nicht zu leiten, eine Eigenschaft, welche nicht bei dem Schwefeltantal vermisst wird, veranlasste mich, den gelblichen Ueberzug auf der im Kohlentiegel erhaltenen, zusammengebacknen Substanz zu untersuchen. Ich fand dann, dass die Tantalsäure, auf dieselbe Weise wie Chrom und so wie wir es auch bei der Titansäure finden werden, nur auf der äussersten Oberfläche, wo sie in unmittelbarer Berührung mit der Kohle war, zu Metall reducirt wird, und dass dieser gelbliche, schwach metallische Ueberzug Tantal war. Es leitet die Elektricität vollkommen so gut, wie irgend ein anderes Metall, was dagegen nicht mit dem inneren grauen Oxyde der Fall ist.*) Mit einem polirten Achat gerieben, nimmt es stärkeren Glanz an, aber die Farbe zieht in die eisengraue. Fluorwasserstoffsäure löst es mit Wasserstoffgas-Entwickelung und mit Hinterlassung von Oxyd auf.

*) Zu diesen Versuchen bedient man sich mit grosser Leichtigkeit des Schweigger-Poggendorffschen Multiplicators.

Das Atom des Tantals wiegt 1153,715 und wird mit Ta bezeichnet. Das Doppelatom, Ŧa, wiegt 2307,430

Das Tantal hat zwei Oxydationsgrade, ein Oxyd und eine Säure.

1. *Tantaloxyd* wird erhalten, wenn Tantalsäure auf die eben angegebene Weise in einem Kohlentiegel 1½ Stunden lang dem Gebläsefeuer ausgesetzt wird, wobei sie ihr Aussehen verändert und zu einem zusammenhängenden, nicht metallischen Körper zusammensintert, welcher, mit Ausnahme des äusserst dünnen metallischen Ueberzugs, Tantaloxyd ist. Das auf diese Art erhaltene Oxyd ist zu porös, um sein eigenthümliches Gewicht bestimmen zu können. Seine Farbe ist dunkelgrau. Mit einem Polirstahl oder mit Blutstein hart gestrichen, giebt es einen glänzenden, eisenähnlichen Strich, und dieses geschieht auch, wenn es gegen einen feinen Wetzstein geschliffen wird. Es giebt gewöhnlich, wenn es gleich nach der Darstellung angefeuchtet wird, einen Geruch von Wasserstoffgas, dem ähnlich, der von nassem Manganmetall sich entwickelt. Diese Eigenschaft scheint nicht dem Tantal, sondern einem kleinen Hinterhalt von Mangan anzugehören, das einen Bestandtheil des Tantalits ausmacht, und wovon das Tantal nicht vollkommen befreit werden zu können scheint. Das Tantaloxyd giebt, wenn man es reibt, ein dunkelbraunes Pulver, ohne alle Zeichen von metallischem Glanz. Seine kleinsten Theile sind so hart, dass sie das Glas ritzen. Es wird von keiner Säure, weder von Königswasser, noch von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, aufgelöst, aber wenn man es mit Kalihydrat schmilzt, so wird es oxydlrt und verbindet sich mit dem Alkali. Mit Salpeter verpufft es. In offener Luft bis zur gelinden Glühhitze erhitzt, verglimmt es und verwandelt sich in ein hellgraues Pulver, dessen Farbe ungleich ist. Es kann auf diese Art nicht vollkommen oxydirt werden. Dieses Oxyd kommt in einer eigenen Tantalit-Art von Kimito in Finland vor, welche sich vor anderen Tantaliten durch ein grösseres specifisches Gewicht (nämlich 7,9) und dadurch auszeichnet, dass es bei feinem Zerreiben ein zimmtbraunes Pulver giebt. Das Tantaloxyd ist darin mit Eisenoxydul und etwas Manganoxydul verbunden. Das Tantaloxyd besteht aus 1 At. Tantal und 1 At. Sauerstoff, Ṫa, sein Atom wiegt 1253,715, und es enthält 92,02 proc. Tantal

und 7,98 proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 8,672 Th. Sauerstoff auf.

2. *Tantalsäure.* Sie wird am besten aus dem Tantalit und auf folgende Art erhalten: Der Tantalit wird pulverisirt und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit 6 bis 8 mal seines Gewichts saurem schwefelsauren Kali gemischt, und in einem Platintiegel bis zum glühenden Fluss erhitzt, bis alles wie eine klare Auflösung fliesst, und sich kein unaufgelöstes Pulver am Boden des Tiegels mehr zeigt. Nachdem die Masse kalt geworden ist, reibt man sie zum feinen Pulver und kocht sie mit Wasser aus, so lange dieses noch etwas auflöst. Die freie Schwefelsäure löst sowohl die Tantalsäure, als die Basen, womit sie verbunden war, auf; aber wenn die gestandene Masse mit Wasser übergossen wird, nimmt dieses mit dem schwefelsauren Kali schwefelsaures Eisenoxyd und Manganoxydul auf, während die Tantalsäure unaufgelöst zurückbleibt. Sie ist aber in diesem Zustande noch nicht rein. Sie enthält eine Quantität Eisenoxyd, Zinnoxyd und Wolframsäure, von welchen die ersteren immer, uud die letztere oft mit den Tantalerzen vorkommen. Um diese fortzuschaffen, wird sie gewaschen und darauf mit Ammonium-Sulfhydrat digerirt, welches die Wolframsäure und das Zinnoxyd auflöst und das Eisenoxyd zu Schwefeleisen reducirt, wobei die Tantalsäure, statt der weissen Farbe, eine schwarze oder grüne annimmt. Sie wird mit Wasser gewaschen, welches man mit ein wenig Ammonium-Sulfhydrat mischt, damit das Eisen sich nicht oxydiren kann; sie wird sodann mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und so lange gekocht, bis sie wieder weiss geworden ist. Man giesst die saure Flüssigkeit, die das Eisen enthält, ab, und wäscht die Tantalsäure mit kochendheissem Wasser aus, so lange das durchgehende Wasser das Lackmuspapier noch röthet; sie wird dann getrocknet. In diesem Zustande ist sie ein weisses Pulver und röthet das Lackmuspapier. Erhitzt man sie in einer Retorte, so giebt sie reines Wasser, welches nicht im geringsten sauer ist. Sie wird dabei in wasserfreie Tantalsäure verwandelt, aber sie verliert in demselben Augenblick gänzlich die Eigenschaft, auf Lackmuspapier zu reagiren. Das eigenth. Gewicht der geglühten Säure ist 6,5. Die wasserhaltige Säure enthält

11 1/2 Procent Wasser. Sie wird auf dem nassen Wege von den kaustischen Alkalien aufgelöst, aber sie zersetzt das kohlensaure Alkali nicht eher, als bis sie zum Glühen zusammen erhitzt werden. Die Tantalsäure wird in geringer Quantität in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, woraus sie von Wasser wiederum gefällt werden kann, aber der Niederschlag hält einen Theil Schwefelsäure hartnäckig zurück.

Ekeberg bereitete die Tantalsäure durch Glühen des Tantalits mit kaustischem Kali; die geschmolzene Masse zog er mit Wasser aus, und fällte aus dieser Auflösung die Tantalsäure mit Chlorwasserstoffsäure. Ausserdem, dass die Bereitung der Säure auf diese Art theurer ist und weniger Ausbeute giebt, so hat diese Methode noch den Nachtheil, dass immer ein Rückstand der Säure in der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst zurückbleibt, die, bei der Analyse tantalhaltiger Fossilien mit Kali, in allen den übrigen abgeschiedenen Bestandtheilen des Minerals eingemengt gefunden wird, ungefähr auf die nämliche Art, wie es mit der Kieselsäure der Fall ist. So wie die Tantalsäure auf dem trockenen Wege beim Schmelzen vom zweifach schwefelsauren Kali aufgelöst wird, eben so wird sie auf dem nassen Wege in grosser Menge vom zweifach oxalsauren Kali aufgelöst, wenn man wasserhaltige Tantalsäure damit kocht. Die Auflösung ist farblos. Alkalien schlagen die Tantalsäure wieder daraus nieder. Enthält die Säure Wolframsäure, so gesteht die gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einer milchähnlichen Gallerte, und steckt man ein kleines Stück Zinn oder Zink hinein, so bekommt sie einen Stich in's Blaue. Vom zweifach weinsauren Kali wird sie wenig oder gar nicht aufgenommen. Wollaston giebt an, dass die Tantalsäure in Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure auflöslich sei. Ich habe es nicht so gefunden. Diese Säuren nehmen eben so unbedeutende Spuren davon auf, wie die Mineralsäuren. Setzt man Kaliumeisencyanür zu einer Auflösung von Tantalsäure in saurem oxalsauren Kali, so erhält man einen gelben Niederschlag. Eine Galläpfelinfusion giebt dieser Auflösung eine orangegelbe Farbe, und wenn eine grössere Menge zugesetzt wird, entsteht ein eben so gefärbter Niederschlag. Uebergiesst man das Hydrat der Tantalsäure mit Galläpfelinfusion, so nimmt es eine orangegelbe Farbe an, und die überste-

hende Flüssigkeit wird gelb. Von Sulfhydraten wird die Tantalsäure mit weisser Farbe gefällt, und es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. — Beim Glühen zeigt die wasserhaltige Säure nicht selten dieselbe Feuererscheinung, wie das Chromoxyd und die Zirkonerde. Durch Glühen wird sie au dem nassen Wege völlig unauflöslich, und sie muss, um ihre Auflöslichkeit wieder zu erhalten, mit kaustischem Kali oder mit zweifach schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen werden. Die Tantalsäure wird vor dem Löthrohr in Borax und Phosphorsalz zum klaren Glase aufgelöst, welches, wenn man es gelinde erhitzt, unklar wird. Setzt man mehr von der Säure zu, so wird das Glas beim Erkalten emailweiss.

Die Tantalsäure enthält 88,49 proc. Tantal und 11,51 proc. Sauerstoff; 100 Th. Tantal nehmen 13,007 Th. Sauerstoff, d. h. 1½ mal so viel wie im Oxyde, auf, sie besteht also aus 1 Doppelatom Tantal und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\overline{\text{T}}}\text{a}$, ihr Atom wiegt 2607,430, und ihre Sättigungscapacität ist 3,84, oder ⅓ von ihrem Sauerstoffgehalt.

Schwefeltantal. Die Darstellung des Schwefeltantals ist schwer; die Säure wird im Glühen weder vom Schwefel, Schwefelwasserstoff, noch Zinnober zersetzt. Sie wird auch nicht durch Schwefelkalium, weder auf dem nassen, noch auf dem trockenen Wege zersetzt. Erhitzt man aber Tantal bis zum anfangenden Glühen in Schwefelgas, so entzündet es sich und verbrennt zu Schwefeltantal. H. Rose, welcher diesen Körper zuerst darstellte, erhielt ihn dadurch, dass er Tantalsäure in einer Porzellanröhre bis zum Weissglühen erhitzte und Schwefelkohlenstoffgas darüber leitete. Die Operation ist ganz einfach. Die Röhre, worin sich die Tantalsäure befindet, wird in einen passenden Ofen gelegt; in das eine Ende derselben wird mittelst eines Korkes eine kleine Retorte angebracht, welche aus einem Stück Barometerröhre gemacht ist, woran man das eine Ende zur Kugel ausgeblasen hat, welche seitwärts heruntergebogen wird. In dieser Retorte ist der Schwefelkohlenstoff enthalten; und wenn die Röhre so in den Ofen eingelegt ist, dass die Kugel der Retorte 4 bis 5 Zoll weit von der Ofenwand entfernt ist, so strahlt diese während der Operation Hitze genug aus, um den Schwefelkohlenstoff langsam und gleichförmig in Gas zu verwandeln. In dem anderen Ende der Porzellanröhre be-

findet sich eine in Wasser eintauchende Glasröhre. Im Verlaufe der Operation wird der Schwefelkohlenstoff auf die Weise zersetzt, dass sich der Kohlenstoff zu Kohlenoxydgas oxydirt, und der Schwefel zum Theil frei wird und zum Theil sich mit dem Metalle verbindet; zugleich geht aber viel Schwefelkohlenstoff unzersetzt über. Dass alle eingelegte Tantalsäure in Schwefeltantal verwandelt sei, erkennt man daran, wenn das durch die Röhre in das Wasser gehende Gas wieder zu Schwefelkohlenstoff condensirt wird. Man nimmt dann diese Röhre heraus und verschliesst die Porzellanröhre mit einem Korkstöpsel, worauf man die Kohlen aus dem Ofen nimmt und den Apparat erkalten lässt.

Das Schwefeltantal bildet eine körnige, pulverförmige, graue, metallglänzende Masse, von krystallisirtem Ansehen. Es hat grosse Aehnlichkeit mit Pulver von Graphit. Durch Druck kann es zu einer zusammenhängenden Masse zusammengebracht werden, welche noch stärkeren Glanz hat. Es fühlt sich weich an. Es leitet leicht die Elektricität. In der Luft erhitzt, entzündet es sich erst beim anfangenden Glühen, wobei der Schwefel mit blauer Flamme verbrennt. Die Ursache hiervon ist, dass sich das Tantal allein oxydirt und der Schwefel dabei als Gas entweicht und sich entzündet. Das Produkt der Verbrennung ist Tantalsäure, welche indess noch eine Portion Schwefelsäure so hartnäckig zurückhält, dass sie nicht durch blosses Glühen ausgetrieben werden kann; sie entweicht aber, wenn man das Glühen in einem Tiegel vornimmt, in welchen man, wenn er glüht, neben die Säure ein Stück reines kohlensaures Ammoniak legt und ihn dann mit dem Deckel bedeckt. Hierdurch wird in dem Tiegel eine Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak gebildet, in welcher sich die Schwefelsäure verflüchtigt. — Lange der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, verbindet es sich damit und erhitzt sich ohne äusserlich angebrachte Wärme. Mit Hülfe von aussen angebrachter Wärme geht die Verbindung noch schneller vor sich, und es entsteht Chlorschwefel und Chlortantal, welche sich aber nicht mit einander vermischen, sondern von einander getrennt bleiben. Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Fluorwasserstoffsäure greifen das Schwefeltantal nicht an, und wenn durch ihre Einwirkung etwas Geruch von Schwefel-

wasserstoffgas entsteht, so ist diess nur ein Zeichen von der Gegenwart fremder Schwefelmetalle. Königswasser oxydirt dasselbe im Kochen und löst eine geringe Menge Tantalsäure und Schwefelsäure auf. Ein Gemenge von Fluorwasserstoffsäure und Salpetersäure löst dasselbe mit Hinterlassung von Schwefel auf. Von kaustischem Alkali wird Schwefeltantal auf nassem Wege nicht angegriffen, werden sie aber zusammen geschmolzen, so erhält man, auch bei sehr gelinder Hitze, eine orangegelbe Masse, welche nach dem Erkalten ihre Farbe behält. An dünnen Kanten erscheint sie beim Durchsehen dunkel grünblau. Wird sie mit Wasser übergossen, so schwärzt sie sich sogleich, und das Wasser löst kaustisches Alkali auf (ohne allen Geschmack von Hepar, wenn die Luft während des Schmelzens gehörig abgehalten war), mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches auf nassem Wege von Neuem gebildetes Schwefeltantal ist. Beim Schmelzen entsteht nämlich tantalsaures Kali und Kalium-Sulfotantalat, welches in Berührung mit Wasser wieder in Kali und Schwefeltantal zersetzt wird. Dieses neugebildete Schwefeltantal oxydirt sich in wenigen Stunden und wird weiss, wenn es nicht von einer höheren Flüssigkeitsschicht bedeckt ist, welche den Zutritt der Luft verhindert.

Das Schwefeltantal besteht aus 1 Doppelatom Tantal und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{\overline{T}a}$, sein Atom wiegt 2910,925, und es enthält 79,27 proc. Tantal und 20,33 proc. Schwefel.

Verbindungen von Tantal mit Wasserstoff, Phosphor, Kohlenstoff, Bor und Kiesel sind nicht bekannt.

Tantalchlorid. Wird Tantal in reinem Chlorgas erhitzt, so entzündet es sich und brennt mit Lebhaftigkeit. Es bildet dabei ein gelbes, in der Farbe dem Chlorgase ähnliches, Gas, und condensirt sich auf den kälteren Theilen des Apparates in Gestalt einer weissen, etwas in's Gelbe fallenden, mehligen, nicht im Mindesten krystallinischen Substanz. Wird diese mit Wasser befeuchtet, so zischt sie, wie wenn man glühendes Eisen berührt, erhitzt sich, es bildet sich Tantalsäure, und Chlorwasserstoffsäure löst sich im Wasser, zugleich mit etwas Tantalsäure, auf, welche sich beim Abdampfen der Flüssigkeit in halb durchscheinendem Zustande abscheidet. Die gelbliche Farbe der Verbindung scheint nicht von einem Eisengehalte herzurühren, denn sie wird, mit Auflösung

lösung von Cyaneisenkalium befeuchtet, gelb und nicht grünlich oder bräunlich.

Tantalfluorid. Es wird erhalten, wenn Tantalsäure mit Fluorwasserstoffsäure behandelt wird. Geglühte Tantalsäure, die sich also in einem anderen isomerischen Zustande befindet, löst sich, mit Fluorwasserstoffsäure übergossen, nicht darin auf, zerfällt aber darin und nimmt eine Portion Fluor daraus auf. Wasserhaltige Tantalsäure wird dagegen vollkommen von Fluorwasserstoffsäure aufgelöst, und wenn sie eine Einmengung von unzersetztem Tantalitpulver enthält, so bleibt dieses dabei, ohne dass die Fluorwasserstoffsäure es angreift, unaufgelöst zurück. Das Fluortantal löst sich ohne Farbe in Wasser auf. Der freiwilligen Verdampfung überlassen, concentrirt sich die Auflösung bis zu einem gewissen Grade, welchen sie dann behält. Bei + 30° abgedampft, concentrirt sie sich noch mehr, und man erhält endlich, in Wasser ohne Rückstand auflösliche, Krystalle, welche eine Verbindung von Fluorwasserstoffsäure mit Fluortantal, d. h. Tantalfluorwasserstoffsäure, zu sein scheinen. An der Lnft verwittern diese Krystalle mit Verlust eines Theiles ihrer Säure, und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser auflöslich. Wird die saure Auflösung bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft, so erhält man eine emailweisse Masse, ohne alle Zeichen von Krystallisation, welche dasselbe ist, wie die verwitterten Krystalle. Es scheint Fluortantal zu sein, welches vom Wasser in sich auflösende Tantalfluorwasserstoffsäure und in unaufgelöst bleibende Tantalsäure zersetzt wird. Aber diese Tantalsäure ist zugleich chemisch mit einem Antheile Fluortantal in noch unbekanntem Verhältnisse verbunden. Fluortantal zersetzt sich oder verflüchtigt sich nicht im Glühen, und man muss es lange einer Atmosphäre von Ammoniak aussetzen, wenn es alles Fluor abgeben soll. Die Tantalfluorwasserstoffsäure giebt eigene Doppelsalze, welche ohne Zersetzung Glühhitze vertragen, welche aber beim Wiederauflösen ihrer Krystalle in Wasser gewöhnlich so zersetzt werden, dass die Auflösung sauer wird, und sich ein Doppelsalz mit weniger Fluor und mit mehr Tantalsäure unaufgelöst absetzt.

Tantalmetalle. Man kennt wenige Verbindungen von Tantal mit anderen Metallen. Es kann durch Kohle in Ver-

bindung mit Eisen und Mangan, und vielleicht mit noch anderen Metallen reducirt werden. Wird die Legirung mit Eisen oder Mangan in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, so bleibt das Tantal unaufgelöst, und scheidet sich als ein schwarzes, vermuthlich kohlehaltiges, Pulver in dem Grade ab, als das andere Metall aufgelöst wird.

10. Titan. (*Titanium.*)

Das Titan findet sich im Urgebirge und in vulkanischen Gebirgsarten, und zwar nur oxydirt. Es bildet mehrere Mineralien, namentlich den Rutil, welcher fast reine Titansäure ist und sich ausgezeichnet unter anderen zu Käringbricka in Westmanland findet; ferner die verschiedenen Arten von Titaneisen, worin es als titansaures Eisenoxydul enthalten ist, und welches besonders zu Egersund in Norwegen in einem sehr mächtigen Lager vorkommt.

Das Titan ist im Jahre 1791 von einem englischen Geistlichen, W. Gregor, bei Untersuchung eines schwarzen, Schiesspulver ähnlichen Sandes von Menachan entdeckt worden. Er nannte das Fossil Menachanit und den darin entdeckten Körper Menachin. Als Klaproth im Jahre 1794 den Rutil untersuchte, fand er, dass derselbe aus einem unbekannten Metalloxyd bestehe, dessen Radikal er den Namen Titanium gab. Bei näherer Prüfung von Gregor's Arbeit ergab es sich nachher, dass Klaproth's neues Metall mit dem Menachin identisch war.

Um das Titan zu reduciren, setzt man ein Gemenge von Titansäure mit ⅙ Kohlenpulver, welches man mit gestossenem Glas bedeckt hat, in einem lutirten Tiegel dem stärksten Gebläsefeuer aus, welches man hervorbringen kann. Das reducirte Titan ist im höchsten Grade schwerflüssig; man erhält es meistens nur als eine ungeschmolzene, kupferrothe Masse. Es ist ausserordentlich hart, ritzt Glas und selbst Stahl und Achat, ist in allen Säuren, mit Ausnahme der mit Salpetersäure vermischten Fluorwasserstoffsäure, unlöslich, und lässt sich nur durch Glühen mit Salpeter oxydiren, was langsam und ohne Detonation und unter Entwickelung von Stickoxydgas geschieht.

Unsere Kenntnisse von diesem Metall sind durch einen Zufall sehr bereichert worden. Im Jahre 1822 fand man auf

dem Eisenwerke zu Merthyr Tydwill in England, in der am Bodenstein eines Hohofens sitzenden Eisenschlacke kleine kupferrothe, stark glänzende, kubische Krystalle, die anfangs für Schwefeleisen gehalten wurden, von denen aber Wollaston zeigte, dass sie reines metallisches Titan waren. Diese Krystalle bekleideten die inneren Wände der Höhlungen eines geschmolzenen Eisenoxydulsilicats. Sie bildeten kleine, regelmässige Würfel, von denen die grössten nur $^1/_{40}$ Kubikzoll hatten. Einige zeigten, ähnlich wie die Kochsalzkrystalle, Vertiefungen wie von ausgefallenen kubischen Stücken. Sie ritzten Achat ganz deutlich. Ihr spec. Gewicht war 5,3. Vorm Löthrohr waren sie ganz unschmelzbar, sie verloren nur etwas von ihrem Glanze, der durch Schmelzen mit Borax wiederhergestellt wurde. Weder von Borax, noch von kohlensauren Alkalien wurden sie im Schmelzen angegriffen. Seit dieser Entdeckung hat man solche Titankrystalle noch an mehreren anderen Orten in der Hohofenschlacke gefunden.

Eine unerwartete Methode, das Titan zu reduciren, ist neuerlich von H. Rose aufgefunden worden. In einem passenden Apparate lässt man Ammoniakgas zu wasserfreiem Titanchlorid treten, so lange, bis letzteres damit gesättigt ist. Die gebildete feste Salzmasse wird alsdann bis zur Verflüchtigung erhitzt. Hierbei sublimirt sich ein Theil des Salzes und ein anderer zersetzt sich, in der Art, dass sich Chlorwasserstoffsäuregas und Stickgas entwickeln und metallisches Titan zurückbleibt. Leitet man über die Masse, während sie erhitzt wird, einen Strom von Ammoniakgas, so wie bei der Reduction vom Chrom angeführt wurde, so wird das Titan nicht blos theilweise, sondern vollständig reducirt. Das so dargestellte Titan ist, besonders auf den Berührungspunkten mit dem Glase, kupferroth und glänzend. Da es keiner sehr hohen Temperatur ausgesetzt war und es auf diese Art sehr fein zertheilt erhalten wird, so lässt es sich beim Erhitzen an der Luft entzünden und ist im Königswasser auflöslich. Man kann es in dieser Hinsicht mit dem Kiesel vergleichen, welcher durch hohe Temperatur sowohl seine Entzündlichkeit an der Luft, als seine Löslichkeit in der Fluorwasserstoffsäure verliert.

Das Atom des Titans wiegt, nach H. Rose, 303,662, nach Mosander 295,81. Es wird mit Ti bezeichnet.

Die Verbindungen des Titans mit Sauerstoff sind von H. Rose einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Er hat gezeigt, dass seine höhere Oxydationsstufe, weit entfernt eine Salzbase zu sein, wie man vorher angenommen hatte, alle Eigenschaften einer Säure besitzt, und deswegen auch mit dem grössten Recht den Namen Titansäure verdient. Das Titan hat auch eine niedrigere Oxydationsstufe, die mit dem Oxyd von Molybdän und Wolfram, oder noch mehr mit dem Tantaloxyd sehr viel Analogie hat, aber noch nicht so genau, wie die Säure, bekannt ist.

1. Titanoxyd; es wird erhalten, wenn Titansäure, ohne vorher mit Kohlenpulver gemischt zu werden, in einen Kohlentiegel, der mit einer kleinen Höhlung zu ihrer Aufnahme versehen ist, eingelegt und der Reductionshitze ausgesetzt wird. Man erhält eine Masse, die auswendig mit einer glänzenden, krystallinischen, kupferrothen Rinde überzogen ist; diese ist Titanmetall, aber der grössere, innere Theil ist schwarz, und giebt, wenn er hart gedrückt wird, einen eisengrauen, etwas glänzenden Strich. Er ist in allen Säuren, sogar in einem Gemenge von Fluorwasserstoffsäure mit Salpetersäure, unauflöslich. Wenn man das mit metallischem Titan bekleidete Oxyd in Salpetersäure erhitzt, so scheint es, als löse sich das Titanmetall auf; denn schon ehe die Säure zu kochen anfängt, entsteht auf der Oberfläche des Titans eine starke Gasentbindung, der bei der Auflösung so auffallend ähnlich, dass ich lange glaubte, es löse sich auf. Nach langem Kochen wird es aber nicht verändert, das Metall bleibt unangegriffen, und die Säure hat nichts aufgelöst. Die Ursache davon ist, dass das Metall eine unendliche Menge von kleinen Krystallen darstellt, von deren Spitzen die Dämpfe der Säure sich weit leichter entbinden, als von der glatten Oberfläche des Glases, oder von der erdigen Bruchfläche des Oxyds. — Dieser schwarze Körper wird nur sehr schwer oxydirt, wenn man ihn in offener Luft lange rothglühen lässt, und kann kaum in glühendem Salpeter oxydirt werden. Wenn man ihn vor dem Löthrohr in Phosphorsalz behandelt, wird er ohne Aufbrausen zum schwarzen, dunkelrothen oder hyazinthfarbigen Glase aufgelöst, ohne dass einige Zeichen zur

Reduction der Phosphorsäure sich zeigen. Da man dieselbe Farbe des Glases erhält, wenn die Titansäure in Phosphorsalz aufgelöst, und die geschmolzene Kugel in die reducirende Löthrohrflamme gehalten wird, so hat man Ursache, diese schwarze Masse für Titanoxyd anzusehen, welches dadurch auf diesem Wege gebildet ist, dass die Titansäure nur an ihrer äusseren Oberfläche mit der Kohle in Berührung kam, und also nur da völlig reducirt werden konnte.

2. *Titansäure.* Man findet sie im krystallisirten Zustande als Mineral; sie wird in der Mineralogie Rutil genannt. Die Krystalle sind rechtwinklige vierseitige, gestreifte Prismen von gelblichbrauner, seltner bluthrother Farbe und starkem Glanz. Gewöhnlich enthalten sie eine geringe Menge von titansaurem Eisenoxydul und Manganoxydul eingemischt, welche wahrscheinlich die Ursache der Farbe sind; zuweilen enthalten sie auch Spuren von Zinnoxyd. Ihr spec. Gewicht ist 4,2; sie ritzen in Glas, werden aber vom Quarz geritzt.

Um aus dem Rutil reine Titansäure darzustellen, verfährt man folgendermaassen: Man reibt ihn zum feinsten Pulver, schlämmt dasselbe, vermischt es mit 3 Theilen kohlensauren Kali's und schmilzt das Gemenge in einem Platintiegel. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Alkali auszieht und saures titansaures Kali zurücklässt. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen; sobald das Waschwasser anfängt, trübe durchzulaufen, nimmt man das titansaure Alkali vom Filtrum, und löst es in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf. Nachdem man die Auflösung mit Wasser verdünnt hat, leitet man bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoffgas hinein, wobei sehr oft Schwefelzinn gefällt wird, welches man abfiltrirt. Die Flüssigkeit wird alsdann in eine Flasche gegossen, darin mit kaustischem Ammoniak gefällt und verkorkt. Auch kann die in einer Flasche enthaltene Flüssigkeit mit einem Gemenge von Ammoniak und Ammonium-Sulfhydrat gefällt werden, in welchem Falle ein möglicher Zinngehalt von dem Ueberschusse des Sulfhydrats aufgelöst wird. Der Niederschlag ist schwarz und besteht aus einem Gemenge von Titansäure mit Schwefeleisen und Schwefelmangan. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird das Klare mit einem Heber abgezogen, welches einen

am Geruch erkennbaren Ueberschuss von Ammonium-Sulfhydrat enthalten muss. Im entgegengesetzten Falle müsste es zugesetzt, die Flüssigkeit damit umgeschüttelt und darauf wieder klären gelassen werden. Der in der Flasche zurückbleibende Niederschlag wird mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser übergossen; diese löst die Schwefelmetalle auf, ohne die geringste Spur von Titansäure aufzunehmen. Aber die Flüssigkeit muss überschüssige schweflige Säure enthalten, wenn man sicher sein will, alles Eisen und Mangan ausgezogen zu haben. Die Titansäure wird auf ein Filtrum genommen, ausgewaschen und getrocknet. Diese leichte Methode, die Titansäure eisenfrei darzustellen, ist dieselbe, welche bei der Zirconerde angewendet wird, und ist für beide Fälle von Berthier vorgeschlagen. Die so gereinigte Titansäure ist weiss und behält diese Farbe auch nach dem Glühen, wiewohl sie, während sie heiss ist, citrongelb erscheint.

Zur Ausziehung der Titansäure aus dem titansauren Eisenoxydul (Titaneisen), dem verbreitetsten Titan-Mineral, giebt H. Rose folgendes Verfahren an: Das gepulverte und geschlämmte Mineral wird innig mit Schwefel gemengt und in einem verschlossenen Gefäss allmälig bis zum Glühen erhitzt. Auf Kosten des Eisenoxyduls bildet sich schweflige Säure und Schwefeleisen, welches letztere sich leicht vermittelst Chlorwasserstoffsäure wegnehmen lässt. Die zurückbleibende Titansäure wird gut ausgewaschen, getrocknet und in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer starken Rothglühhitze ausgesetzt. Hierdurch werden die letzten Spuren von Eisenoxydul in Schwefeleisen verwandelt und können durch Chlorwasserstoffsäure vollständig ausgezogen werden; die Titansäure bleibt alsdann rein zurück.

Eine bereits in Auflösung befindliche eisenhaltige Titansäure kann nach der bei der Zirconerde angeführten Methode (B. II. p. 391), vermittelst Weinsäure und Ammonium-Sulfhydrat, vom Eisen befreit werden.

Laugier schrieb vor, aus der Auflösung des mit Alkali geschmolzenen Rutils in Chlorwasserstoffsäure, die Titansäure mit Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak niederzuschlagen; aber auf diese Weise dargestellt, enthält sie stets etwas

Eisen und bekommt nach dem Glühen und Erkalten eine gelbliche Farbe.

Die reine Titansäure ist ein weisses, geschmackloses, unschmelzbares Pulver, welches jedesmal beim Erhitzen schön gelb und beim Erkalten wieder weiss wird. In Lackmusinfusion gelegt, röthet die Titansäure den Antheil von Flüssigkeit, den sie absorbirt, selbst wenn sie zuvor roth geglüht worden ist. Aber nach dem Glühen ist sie auf nassem Wege unlöslich. Es giebt drei Mittel, um ihr die Löslichkeit wieder zu geben: 1) Man schmilzt sie mit kohlensaurem Kali; 2) man digerirt sie als sehr feines Pulver mit concentrirter Schwefelsäure, bei einer hinreichend hohen Temperatur, um nach und nach den Ueberschuss von Säure abzudampfen; 3) man vermischt sie mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem Strom von Chlorgas; es bildet sich liquides Titanchlorid, welches man mit Wasser verdünnt.

Aus ihren Auflösungen in den Säuren wird die Titansäure durch Ammoniak gefällt. Der Niederschlag ist weiss, gallertartig, in Säuren sehr löslich, und selbst auch in geringer Menge löslich in den kohlensauren Alkalien, und ohne dass sich dabei Kohlensäure entwickelt. Eine vollständige Lösung in kohlensauren Alkalien ist nur dadurch zu erhalten, dass man ein aufgelöstes Titansalz tropfenweise in die Auflösung des kohlensauren Alkali's fallen lässt, mit der Vorsicht, dass man jedesmal die Wiederauflösung des Niederschlags abwartet, ehe man einen neuen Antheil vom Titansalz zusetzt. Ist die Säure schon seit einiger Zeit niedergeschlagen, so hat sie einen grossen Theil ihrer Löslichkeit verloren. Aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Ammoniak wird sie durch fortgesetztes Kochen wieder niedergeschlagen. Um sie aus ihrer Auflösung in kohlensaurem Kali oder Natron wieder zu erhalten, muss man die Flüssigkeit mit Salmiak vermischen und kochen.

Nach der Bemerkung von H. Rose ist die Titansäure mit dem Zinnoxyd isomorph, das heisst beide haben gleiche Krystallform. Auch scheint sie insofern dieses Oxyd nachzuahmen, als sie in zwei isomerischen Modificationen bestehen kann, wiewohl diese weniger von einander unterschieden sind, als es bei dem Zinnoxyd der Fall ist. In der einen dieser Modificationen wird sie aus ihren sauren Auflösungen

durch Kali gefällt. Sie befindet sich alsdann im wasserhaltigen Zustande; aber diess macht nicht die Hauptverschiedenheit aus. Erhitzt man die trockne Säure langsam, so verliert sie zuerst ihr gebundenes Wasser, und erhöht man dann plötzlich die Temperatur bis zum Glühen, so zeigt sie dieselbe Feuererscheinung wie die Zirconerde, das Chromoxyd etc. Sie ist alsdann in die andere Modification übergegangen. Dieser Uebergang wird aber nicht allein durch Glühen hervorgebracht; selbst wenn man die verdünnte Auflösung von Titanchlorid oder von schwefelsaurer Titansäure längere Zeit kocht, so schlägt sich die Säure in dieser zweiten Modification vollständig nieder und ist alsdann in wässrigen Flüssigkeiten vollkommen unlöslich. Wäscht man aus der mit Alkali geglühten Titansäure das Alkali mit Wasser aus, und kocht das zurückbleibende weisse Pulver mit Chlorwasserstoffsäure, so befindet sich die erhaltene Titansäure ebenfalls in dieser zweiten Modification. In diesem Zustande zeichnet sie sich dadurch aus, dass wenn man sie auf einem Filtrum auswäscht, die davon ablaufende Flüssigkeit nur so lange klar ist, als sie ein Salz aufgelöst enthält; dass aber die Titansäure, so wie man reines Wasser aufgiesst, mit diesem eine Art von Milch oder Emulsion bildet, welche durch das Filtrum geht, so dass zuletzt nichts mehr darauf bleibt. Um diess zu verhindern, wäscht man die Säure mit einer verdünnten Salmiaklösung, und verjagt dann den Salmiak durch Glühen. Auch in den im Mineralreich vorkommenden Verbindungen kommt die Titansäure in den beiden Modificationen vor; denn manche davon sind in Chlorwasserstoffsäure vollkommen löslich, andere dagegen werden davon nur zersetzt, und die Titansäure bleibt zurück, ohne sich aufzulösen.

Man hat zuweilen bei Mineralanalysen die Titansäure mit der Zirconerde verwechselt, mit welcher sie viel gemein hat; sie unterscheidet sich jedoch von ihr durch ihre Eigenschaft, durch Borax und Phosphorsalz in der äusseren Flamme ein gelbes oder farbenloses Glas zu geben, welches in gutem Reductionsfeuer eine tiefe Purpurfarbe erhält, oder, nach ungleicher Quantität von sich bildendem Oxyd, dunkel schwarzbraun oder ganz schwarz wird. Wenn ein Theil der noch unreducirten Säure mit dem Oxyd im Glase gemengt ist, erhält zuweilen die Glasperle eine mehr oder weniger hell

emailblaue Farbe. Obgleich es daher, wenn diese Körper für sich vorkommen, nicht schwer auszumachen ist, mit welchem man es zu thun hat, so ist es doch, wenn sie zusammen vorkommen (wie z. B. in der nativen titansauren Zirconerde) unmöglich, sie auf eine solche Weise von einander zu scheiden, dass ihre relativen Mengen genau bestimmt werden können. Sie sind nämlich beide gleich auflöslich in kohlensaurem Alkali. Die Auflösungen der Zirconerde werden von schwefelsaurem Kali gefällt, aber nicht die der Titansäure, besonders wenn sie einen Ueberschuss an Säure haben; aber aus ihren vermengten Auflösungen fällt schwefelsaures Kali titansaure Zirconerde. Schwefelsaure Zirconerde wird nicht durch Kochen gefällt, aber schwefelsaure Titansäure wird gefällt, wenn sie hinreichend verdünnt ist; aus ihren vermengten Auflösungen wird dagegen durch Kochen wenig oder nichts gefällt. Die Auflösungen der Zirconerde werden nicht durch Cyaneisenkalium niedergeschlagen, dasselbe fällt aber die Titansäure mit brauner Farbe. Aus ihrer gemengten Auflösung wird nichts gefällt und das Zirconerdesalz löst schon gefälltes Cyaneisentitan mit brauner Farbe auf. Wird die Flüssigkeit gekocht, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure und beide werden niedergeschlagen. Galläpfelinfusion schlägt beide nieder. Es ist daher zu wünschen, dass eine Methode zu ihrer quantitativen Trennung gefunden werde.

Die Titansäure besteht aus 1 Atom Titan und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Ti}$, ihr Atom wiegt nach **Rose** 503,662, und sie enthält 60,29 proc. Titan und 39,71 proc. Sauerstoff. Nach **Mosander** wiegt es 495,81, und enthält 59,662 proc. Titan und 40,338 proc. Sauerstoff.

Die Titansäure besitzt die, den schwachen Säuren im Allgemeinen eigenthümliche Eigenschaft, sich als Basis mit starken Säuren verbinden zu können und damit eine besondere Klasse von Salzen zu bilden, die man Titansalze nennen könnte. Indessen verbindet sie sich mit wenigen Säuren in so grosser Proportion wie die elektropositiven Oxyde, und selten bildet sie mit den Säuren Verbindungen, die den neutralen Salzen entsprechend sind.

Stellt man in eine Auflösung von Titansäure in Chlorwasserstoffsäure ein Stück Zink, Eisen oder Zinn, so nimmt sie nach einiger Zeit eine blaue Farbe an, und Zink schlägt

zuletzt alle Titansäure in Gestalt eines dunkel violetten Pulvers nieder. Versucht man, dasselbe auf einem Filtrum zu sammeln, so wird es in Berührung mit der Luft wieder sehr bald weiss, welche Oxydation selbst unter der Flüssigkeit, aus welcher es niedergeschlagen wurde, allmälig wieder vor sich geht, und zwar unter Entwickelung von kleinen Luftblasen, die vielleicht Wasserstoffgas sind. Dieser Körper scheint den blauen Oxyden von Molybdän und Wolfram und dem grünen von Vanadin analog zu sein, und würde dann aus einer Verbindung von 1 Atom Titanoxyd mit 4 At. Titansäure bestehen, ohne welche Annahme es schwer bleibt zu erklären, wie er durch so geringe Mengen von Sauerstoff in Titansäure verwandelt werden kann. Nach Berthier kann diese Verbindung auf trocknem Wege erhalten werden, wenn ein inniges Gemenge von 1 Th. reiner Titansäure, 1 Th. kohlensaurem Natron und 1 Th. Schwefel in einem lutirten Kohlentiegel (oder bei Zusatz von 1/5 Kohlenpulver in einem gewöhnlichen Tiegel) der Weissglühhitze ausgesetzt wird. Nach dem Erkalten wird die herausgenommene Masse zu Pulver gerieben und mit Wasser behandelt, welches Schwefelnatrium auflöst und ein Gemenge von titansaurem Titanoxyd und Schwefeltitan zurücklässt. Säuren ziehen mit weinrother Farbe einen grossen Theil, jedoch nicht die ganze Menge, des ersteren aus.

Nach Berthier's Annahme ist das von mir beschriebene und durch Reduction der Titansäure im Kohlentiegel erhaltene Titanoxyd nichts weiter als eine analoge Verbindung, die bei der Reduction höchstens 6 Procent Sauerstoff verloren habe. Setzt man, nach ihm, ein Gemenge von Titansäure mit 0,24 ihres Gewichts Kohlenpulver in einem Kohlentiegel der Weissglühhitze aus, so kann sich der Sauerstoff-Verlust bis auf 20 Procent vom Gewicht der Titansäure belaufen, und dabei bildet sich ein von Titansäure freies, wirkliches Oxyd. Diese Angaben verdienen Aufmerksamkeit und eine nähere Prüfung.

Im Mineralreiche kommt ausser dem Rutil noch ein in länglichen Octaëdern krystallisirtes Titanoxyd vor, der sogenannte Anatas, dessen Krystallform von der des Rutils so abweichend ist, dass man sie für zwei verschiedene Körper halten musste. Dieser Anatas ist theils mit blauer, theils gelber und brauner Farbe durchscheinend, und besitzt denselben metallartigen Diamantglanz, wie das auf trockenem Wege

künstlich dargestellte Titanoxyd, und in der That ist es nicht unwahrscheinlich, dass er natürliches, krystallisirtes Titanoxyd ist. Leider ist dieses Mineral bis jetzt noch eine so grosse Seltenheit, dass es schwierig bleiben wird, diese Frage mit Gewissheit zu entscheiden.

Die Titansäure wird in der Porzellanmalerei als gelbe Farbe angewendet.

Schwefeltitan. Es ist von H. Rose entdeckt worden; er erhielt dasselbe, als er in einer Porzellanröhre Titansäure weissglühend machte und Dämpfe von Schwefelkohlenstoff darüber leitete. Die Umwandlung in Schwefelmetall erfordert eine starke und anhaltende Hitze; das Nähere des Verfahrens ist übrigens beim Schwefeltantal p. 158 beschrieben worden. Man erhält das Schwefeltitan in dichten, grünen Klumpen, die vom geringsten Druck einen dunkelgelben metallischen Strich annehmen. Zufolge seiner feinen Zertheilung lässt es sich wie Talkpulver als metallischer Ueberzug auf die Haut einreiben. In der Luft erhitzt, ist es sehr leicht zu rösten und bildet Titansäure. Von Säuren wird es nur langsam aufgelöst; Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Schwefelwasserstoffgas; Königswasser oxydirt beim Kochen zugleich den Schwefel und lässt den grössten Theil der Titansäure ungelöst; bei gewöhnlicher Temperatur löst sich ein grosser Theil der Säure auf. Von kaustischem Kali wird es zersetzt; es bildet sich saures titansaures Kali, welches ungelöst bleibt, und Schwefelkalium, welches sich auflöst. Von alkalischen Sulfhydraten wird es nicht aufgelöst; auch kann es nicht auf nassem Wege durch Fällung mit Schwefelwasserstoffgas gebildet werden. Durch Schmelzen von Titansäure mit kohlensaurem Alkali und Schwefel bildet es sich nur bei Weissglühhitze, und zwar, wie schon erwähnt wurde, zugleich mit titansaurem Titanoxyd. Setzt man das Gemenge einem Gebläsefeuer aus, so erhält man, nach Berthier, sehr viel Schwefeltitan in goldgelben, glänzenden Blättchen, die nach Auflösung des Salzes in Wasser, durch Abschlämmung von der übrigen Masse getrennt werden können.

Das Schwefeltitan besteht aus 1 At. Titan und 2 At. Schwefel, $\overset{''}{Ti}$, sein Atom wiegt 705,992, und es enthält, nach Rose, 43,01 proc. Titan und 56,99 proc. Schwefel.

Phosphortitan; man erhält es, nach Chenevix, durch

Schmelzen von phosphorsaurer Titansäure mit Kohlenpulver bei strenger Weissglühhitze. Die Verbindung ist weiss, metallisch, spröde und von körnigem Bruch.

Die Verbindungen des Titans mit den *Salzbildern* werden bei den Titansalzen beschrieben. — Das Titan verbindet sich nur mit wenigen Metallen; diese Verbindungen sind noch wenig untersucht.

III. Abtheilung.

Metalle, die in salzartigen Verbindungen vorzugsweise den elektropositiven Bestandtheil ausmachen.

1. Gold. (*Aurum.*)

Das Gold wird stets nur in kleinen Mengen in der Natur angetroffen, aber man findet es in fast allen Ländern. In der grössten Menge hat man es in den dem Aequator am nächsten liegenden Theilen von Amerika, ferner in dem Sande mehrerer Flüsse Afrika's und in den Gegenden des Urals in Asien gefunden. Es kommt nur gediegen vor; gewöhnlich enthält es mehr oder weniger Silber, seltner ist sein Vorkommen in Verbindung mit Tellur. Es findet sich entweder in losen Erdschichten, aus denen es durch Flüsse, die jene durchschneiden, mitgeführt werden kann, oder in anstehendem Gestein. Zuweilen ist es in kleinen Partien in Schwefelkies eingewachsen, der dann nicht selten zufolge eines, durch das negativere Gold erregten elektrischen Einflusses mehr oder weniger vollständig in Eisenoxyd umgewandelt ist. Nach Gahn's Erfahrung giebt es kaum einen Schwefelkies, der nicht bei genauer Prüfung Spuren von Gold zu erkennen gäbe. In Südamerika und im Ural werden die grössten Mengen Goldes und mit der geringsten Mühe gewonnen. Gewöhnlich findet man es daselbst in grösseren und kleineren Körnern zerstreut in Grand, Sand und Erde, oder mit dem Sande in die Flüsse geführt. Selten findet man es in so grossen Massen, wie die, welche man in Begleitung von mehreren andern 2 bis 4 Pfund schweren 1826 im Ural, in der Grube Zarewo-Alexandrowsk fand, und die 21 Pfund wog. Die wichtigsten europäischen Goldgruben sind in Ungarn.

Aus seinen Erzen wird das Gold durch Quecksilber geschieden, nachdem man das meiste fremde Gestein durch Waschen und Schlämmen entfernt hat; das Amalgam wird durch Auspressen in dünnem Leder vom überschüssigen Quecksilber befreit, und das übrige Quecksilber alsdann abdestillirt, wobei das Gold, gewöhnlich mit etwas Silber verbunden, zurückbleibt. Auf ihren Goldgehalt werden die Golderze folgendermaassen geprüft: das Gold wird in Königswasser aufgelöst, die überschüssige Säure abgedampft und die Auflösung mit aufgelöstem schwefelsauren Eisenoxydul vermischt; hierdurch wird das Gold metallisch niedergeschlagen. Man sammelt es auf einem gewogenen Filtrum, wäscht es aus und trocknet es. Goldhaltiger Schwefelkies wird auf die Art geprüft, dass man ihn in fein gepulvertem Zustand mit rauchender Salpetersäure behandelt, wobei Gold und Schwefel ungelöst zurückbleiben. Der letztere wird alsdann in einem Tiegel vom Gold abgeraucht. Leichter geschieht vielleicht diese Probe, wenn man das Schwefeleisen so lange röstet, bis aller Schwefel weggebrannt ist, die Masse darauf fein pulvert und das leichte Eisenoxydpulver mit Wasser abschlämmt; das Gold bleibt zurück und kann von den letzten Antheilen von beigemengtem Eisenoxyd durch Chlorwasserstoffsäure befreit werden. Nach Boussingault kann man auf diese Weise schon mit 50 Gran eine Probe machen, indem man das Pulver vom gerösteten Schwefelkies in einer etwas weiten, unten zugeschmolznen Glasröhre mit Wasser schlämmt.

Um aus gewöhnlichem verarbeiteten Golde reines Gold darzustellen, löst man es in Königswasser auf, und vermischt die Flüssigkeit mit einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul; diese schlägt das Gold metallisch nieder, dadurch, dass sich das Oxydulsalz in Oxydsalz umwandelt. Die Goldauflösung darf hierbei nur so wenig als möglich überschüssige Salpetersäure enthalten, dagegen aber muss sie einen Ueberschuss an Chlorwasserstoffsäure enthalten. Am besten ist es, vor der Fällung die Goldauflösung im Wasserbade so lange abzudampfen, als noch saure Dämpfe entweichen, und alsdann die Masse in Wasser aufzulösen und mit Chlorwasserstoffsäure zu vermischen. Aus einer concentrirten Auflösung wird das Gold in Gestalt eines braunen oder gelbbraunen Pulvers niedergeschlagen, welches durchaus nicht metallisch glänzend

ist und erst durch Reiben Metallglanz annimmt. Ist die Goldauflösung sehr verdünnt, so erscheint sie nach Zumischung der Eisenauflösung im ersten Augenblicke beim Durchsehen schön hellblau, und bei auffallendem Licht unklar rothgelb. Nach kurzer Zeit setzt sich das Gold als ein gelbes Pulver ab. Das Eisenoxydulsalz schlägt dabei das Gold vollständig nieder, und selbst wenn die Auflösung nicht mehr als $^1/_{64000}$ ihres Gewichts Gold enthält, wird nach einigen Stunden der Niederschlag sichtbar. Nachdem man von dem niedergeschlagenen Gold die Flüssigkeit abgegossen hat, digerirt man es mit etwas Chlorwasserstoffsäure, wäscht es dann aus und schmilzt es mit etwas Borax und Salpeter im Tiegel zu einer Masse zusammen.

Die Farbe und die äusseren Charaktere des Goldes sind allgemein bekannt. Es verändert seinen Glanz nicht in der Luft oder im Feuer. Es ist in seinem reinen Zustande beinahe eben so weich wie Blei, und ist von allen Metallen das geschmeidigste. Es wird hart, wenn man es zusammenschmiedet, und das legirte Gold erhält Risse, wenn es weiter geschmiedet wird. Es muss daher von Zeit zu Zeit geglüht werden, um zur gehörigen Dünne ausgeschmiedet werden zu können. Die Dehnbarkeit des Goldes hat beinahe keine Gränze. Ein Gran Gold kann zu einem 500 Fuss langen Drathe ausgozogen werden, und man schlägt das Gold zu Blättern aus, die nicht mehr als $^1/_{2000}$ Linie Dicke haben. Seine Ausdehnung geht bei den Goldgalonen noch weiter. Man überzieht einen Silbercylinder mit $^1/_{48}$ seines Gewichts Gold, und dieser wird zum feinen Drath ausgezogen, wovon 3 Ellen 1 Gran wiegen, und worin das Gold $^1/_{86}$ vom Volumen des Draths ausmacht. Reaumur überzog 360 Th. Silber mit 1 Th. Gold, und zog das Ganze zu einem Drath aus, wovon 3 Ellen auf einen Gran gingen. Darauf wurde der Drath zur Breite von $^1/_{48}$ Zoll ausgewalzt, wodurch er zugleich um $^1/_4$ verlängert wurde. Das Vergrösserungsglas konnte jedoch nicht den geringsten Flecken von unbedecktem Sllber entdecken. Das Goldhäutchen machte hier ein 12 Millionentheil eines Zolls aus. Mit diesem äussersten Grade von Dehnbarkeit verbindet das Gold viele Cohaesionskraft, und nach von Sickingen's Versuchen trug ein 2 Fuss langer Golddrath, von einem Durchmesser von $^3/_{10}$ Linie,

beinahe 16½ Pfund, ehe er zerriss. Das Gold schmilzt schwerer als Silber und Kupfer, und erfordert zum Schmelzen + 1144° nach Daniell's Register-Pyrometer, unmittelbar abgelesen von der Ausdehnung des Platins, was corrigirt nach dem Ausdehnungs-Coëfficienten des Platins, so wie er von Dulong und Petit angegeben ist, auf Luftthermometergrade + 1097° ausmacht. Beim Schmelzen leuchtet es mit einer meergrünen Farbe, die beim Erkalten wieder in Gelb übergeht. Es ist wenig flüchtig, und kann in unseren gewöhnlichen Oefen sehr lange in Fluss gehalten werden, ohne an Gewicht zu verlieren; aber wenn es im Focus eines starken Brennglases geschmolzen wird, so verdunstet es, und wenn man eine silberne Scheibe einige Zoll darüber hält, wird sie von den Dämpfen vergoldet. Lässt man eine grössere Masse geschmolzenen Goldes langsam erkalten, so schiesst das zuerst erstarrende in kurzen 4seitigen Pyramiden an, welche die Hälften von regulären Octaëdern sind; und überhaupt hat das Gold eine so grosse Neigung zu krystallisiren, dass man es in der Natur häufig in vielen der zum regulären Krystallisationssystem gehörenden Formen angeschossen findet. Das Gold zieht sich beim Erkalten mehr als irgend ein anderes Metall zusammen, und würde also nicht zu gegossenen Arbeiten angewendet werden können. Das specifische Gewicht des Goldes liegt, je nachdem es zusammengedrückt worden ist, zwischen 19,4 und 19,65. Die Farbe des Goldes wird blasser, wenn es mit Borax geschmolzen wird; aber durch Schmelzen mit Salpeter oder Kochsalz erhält es wieder seine gelbe Farbe.

Das Atom des Goldes wiegt 1243,013 und wird mit Au bezeichnet; das Doppelatom, Au, wiegt 2486,026, und als solches geht das Gold vorzugsweise Verbindungen ein.

Oxydationsstufen des Goldes. Das Gold hat von allen Metallen die schwächste Verwandtschaft zum Sauerstoff. Für sich wird es bei keiner Temperatur in der Luft oxydirt, obgleich es in Verbindung mit anderen oxydirten Körpern oxydirt, und in diesem Zustande sogar verglast werden kann. Man hat angegeben, Gold verbrenne durch eine sehr hohe Temperatur zum purpurfarbigen Oxyd, z. B. durch elektrische Schläge, oder indem es dem brennenden Strahl von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas ausgesetzt würde; diess ist jedoch

grösstentheils bloss eine optische Täuschung, welche daraus entstanden ist, dass das Gold in einer sehr strengen Hitze verflüchtigt wird, und, wenn es sich wieder condensirt, sich in der feinsten mechanischen Vertheilung absetzt, worin es purpurfarben aussieht. Der Beweis dafür liegt sowohl in der Unwahrscheinlichkeit der Oxydation, bei einer Temperatur, die das Goldoxyd reducirt, als darin, dass man diesen Purpurstaub erhält, sowohl wenn goldene Dräthe von elektrischen Schlägen im Wasserstoffgas verflüchtigt werden, als wenn das Gold aus einer sehr verdünnten Auflösung von solchen Stoffen niedergeschlagen wird, die es reduciren. Wenn bei dieser Gelegenheit eine Oxydation geschieht, so trifft sie erst beim Erkalten ein, wenn die vertheilte Masse in vielen Punkten mit der Luft in Berührung kommt.

Indessen ist es nicht ganz unwahrscheinlich, dass das Gold eine purpurfarbige Oxydationsstufe habe, obgleich es noch nicht bewiesen ist. Bis jetzt kennen wir mit Sicherheit nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd.

1. *Goldoxydul;* man erhält es, wenn man Goldchlorür in der Kälte mit einer Lauge von kaustischem Kali übergiesst, wobei das Salz zersetzt und ein grünes Pulver abgeschieden wird, welches das Oxydul ist. Dasselbe wird zum Theil in der Lauge aufgelöst, aber es kann sich nicht lange darin erhalten, sondern es fängt bald an, sich zu zersetzen, giebt metallisches Gold, welches das Glas überzieht, und welches im Durchsehen grün ist, eben so wie ein, auf die nämliche Weise gesehenes Goldblatt. Das Oxydul wird dabei in Metall und in Goldoxyd zersetzt.

Das Goldoxydul enthält 96,13 proc. Gold und 3,87 proc. Sauerstoff; wir nehmen an, dass es aus 1 Doppelatom Gold und 1 At. Sauerstoff besteht und dass sein Atom, $\dot{Au}$, 2586,026 wiegt. Nach dem Uranoxydul und dem Quecksilberoxydul ist es die an Sauerstoff ärmste Salzbase.

2. *Goldoxyd*; es kann auf verschiedene Art erhalten werden. Die beste ist, nach Pelletier, Goldchlorid in Wasser aufzulösen, gebrannte Talkerde in einem sehr geringen Ueberschuss zuzusetzen, und damit die Auflösung zu digeriren. Das Goldoxyd wird in Verbindung mit der Talkerde niedergeschlagen, und eine geringe Quantität davon bleibt als goldsaure Talkerde, mit Talkerde verbunden,

in

in der Flüssigkeit. Das niedergeschlagene Oxyd wird mit Wasser wohl gewaschen, so lange dieses durch Beimischung von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhält, worauf die Verbindung mit Salpetersäure digerirt wird, welche die Talkerde und eine Spur des Goldoxyds auszieht, aber den grössten Theil des letzteren unaufgelöst zurücklässt. Wenn man sich einer verdünnten Salpetersäure bedient, so erhält man ein helles, röthlich-gelbes Oxyd, welches das Hydrat des Oxyds ist, und wenn die Säure concentrirt war, wird das Oxyd schwarz oder dunkelbraun und wasserfrei. Man kann statt der Talkerde auch Zinkoxyd anwenden. Will man Goldchlorid mit einem Alkali niederschlagen, so muss man weniger hinzusetzen als zur Sättigung des Chlors nöthig ist. Man erhält dabei nach einigen Stunden, oder, wenn das Gemenge warm gemacht wird, in kurzer Zeit, einen hellgelben Niederschlag, den man früherhin für basisches salzsaures Goldoxyd hielt, woraus aber das Chlorgold mit kochendheissem Wasser soll ausgewaschen werden können. Sind die Auflösungen concentrirt, und bedient man sich der Wärme, so erhält man das dunkele, wasserfreie Oxyd. Das mit einem Alkali gefällte Oxyd enthält Alkali, welches mit Salpetersäure ausgezogen werden muss. Das Hydrat des Goldoxyds muss ohne Beihülfe äusserer Wärme getrocknet werden, und giebt dann eine kastanienbraune, im Bruche glasige Masse. Wird es bei $+100^0$ getrocknet, so schrumpft es schnell zusammen, verliert sein Wasser, wird schwarz und etwas reducirt. Im ersteren Fall ist es ohne Rückstand in Chlorwasserstoffsäure auflöslich, im letzteren lässt es Gold unaufgelöst zurück. Wird das Goldoxyd lange aufbewahrt, selbst an einem dunkelen Orte, so überzieht es sich allmälig mit einem glänzenden Goldhäutchen, und dieses geschieht sehr bald, wenn man es im Sonnenlichte oder nur im gewöhnlichen Tageslichte stehen lässt. Bis zum angehenden Glühen erhitzt, wird es zersetzt, giebt Sauerstoffgas und lässt metallisches Gold zurück. Das Goldoxyd besteht aus 1 Doppelatom Gold und 3 At. Sauerstoff, oder aus 89,23 proc. Gold und 10,77 proc. Sauerstoff. Sein Atom, Äu, wiegt 2786,026.

Ueber die chemische Natur des Goldoxyds ist man lange in Ungewissheit gewesen; einer interessanten Arbeit von

J. Pelletier, d. j., verdankt man die genauere Kenntniss desselben. Er zeigte, dass das Goldoxyd sehr wenige Eigenschaften einer Salzbase hat, und dass die Chlorwasserstoffsäure die einzige Säure ist, wovon es aufgelöst werden kann. Die Auflösung des Goldoxyds in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, weit entfernt der Verbindung einer Base mit einer Säure ähnlich zu sein, gleicht vielmehr der Auflösung der Metallsäuren in diesen Säuren; es wird von Wasser aus dieser Auflösung wieder ausgefällt. In Selensäure jedoch löst sich das Gold, nach Mitscherlich, auf, indem sich selenigsaures Goldoxyd bildet. Dagegen hat das Oxyd des Goldes in hohem Grade die Eigenschaft, sich mit den Alkalien zu eigenen, beinahe farblosen Salzen zu verbinden, woraus es nicht von Wasser abgeschieden, aber von allen Säuren, ausser der Chlorwasserstoffsäure, niedergeschlagen wird. Pelletier hat gezeigt, dass die alkalische Goldauflösung, die man erhält, wenn ein Ueberschuss von Alkali einer Auflösung von Goldchlorid zugesetzt wird, kein basisches Doppelsalz ist, sondern dass die Verbindung auch ohne die Anwesenheit der Chlorwasserstoffsäure erhalten werden kann. Er behandelte das wohlausgewaschene Goldoxyd, welches man erhält, wenn das Goldsalz mit überschüssiger Talkerde niedergeschlagen wird, mit kaustischem Kali, welches Goldoxyd auflöste und eine farblose Verbindung gab, die während der Abdampfung Goldoxyd absetzte, die von Chlorwasserstoffsäure eine gelbe Farbe erhielt, weil sich Goldchlorid bildete, und aus der sich Goldoxydhydrat niederschlug, wenn Salpetersäure zugesetzt wurde. Pelletier fand weiter, dass, wenn eine Auflösung von Chlorkalium oder Chlornatrium mit Goldoxyd gekocht wird, sie eine gelbe Farbe annimmt, die Eigenschaft erhält, alkalisch zu reagiren, und Goldchlorid nebst goldsaurem Alkali enthält. Wenn man sie mit Wasser verdünnt, so dass sie farblos wird, und alsdann Chlorwasserstoffsäure zusetzt, so erhält sie wieder eine gelbe Farbe durch die Zersetzung des goldsauren Salzes. Die alkalischen Erden bringen ähnliche Erscheinungen wie die Alkalien hervor. Wenn eine Goldauflösung mit Baryterde übersättigt wird, so erhält man einen Niederschlag, welcher saure goldsaure Baryterde ist, und die farblose Flüssigkeit enthält neben Chlorbarium zugleich goldsaure Baryt-

erde. Dampft man diese ab, so wird die Erde in eine kohlensaure Verbindung verwandelt, und schlägt sich mit dem Goldoxyd als ein violettes Pulver nieder. Von diesen goldsauren Salzen kennt man jedoch bis jetzt wenig mehr, als dass sie existiren. Die einzige dieser Verbindungen, die man etwas näher studirt hat, ist *das goldsaure Ammoniak*, gewöhnlich unter dem Namen Knallgold, *aurum fulminans*, bekannt, welcher von der Eigenschaft dieser Verbindung, beim gelinden Erhitzen mit einem furchtbaren Knall zersetzt zu werden, abgeleitet ist.

Das Knallgold wird erhalten, wenn eine Auflösung von Goldchlorid mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak gefällt und damit digerirt wird. Man nimmt es auf's Filtrum, und wäscht es mit siedendheissem Wasser so lange aus, bis das durchgehende die Silberauflösung nicht mehr trübt; dann wird es auf Papier an einem warmen Orte, wo die Wärme den Siedpunkt des Wassers nicht erreichen kann, getrocknet. Es giebt zwei Arten von Knallgold. Die eine ist dunkelgelb, und wird gebildet, wenn die Goldauflösung mit einer geringeren Quantität Ammoniak gefällt wird; es ist eigentlich eine Verbindung von goldsaurem Ammoniak und einer Quantität Goldchlorid, und es giebt, wenn es mit 10- bis 12mal so viel Kieselmehl vermischt und in einer gläsernen Retorte destillirt wird, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas. Das Gold bleibt als Metall mit der Kieselsäure zurück, die davon ein rothbraunes Ansehen erhält. Dieses Knallgold erfordert eine höhere Temperatur zum Detoniren, und der Knall ist nicht sehr stark. Das Knallgold hingegen, welches durch Kochen mit ammoniakhaltigem, oder am besten mit einem mit Kali vermischten Wasser völlig ausgewaschen worden ist, hat eine gelbbraune, zum Purpur sich hinziehende Farbe, und detonirt nach dem Trocknen äusserst leicht mit einem starken Knall und einer schwachen Flamme. Es detonirt sowohl wenn es etwas über den Kochpunkt des Wassers erhitzt wird, als auch durch einen starken Hammerschlag; und wenn die Quantität davon gross ist, so schlägt es durch die Metallplatte, worauf es liegt. In einem so starken Gefässe erhitzt, dass dieses nicht zerschlagen werden kann, brennt es langsam, ohne Knall, ab; diess geschieht auch, wenn es mit irgend einem Pulver in grosser Menge gemischt und darauf erhitzt wird.

Bei der Bereitung dieses Knallgoldes muss man sehr vorsichtig sein, und man muss nichts davon verwahren, wenn es nicht unter Wasser geschieht, obgleich auch dieses nicht sicher ist. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit völliger Sicherheit bestimmt. Wenn man es in verschlossenen Gefässen hatte verbrennen lassen, fand man ein wenig Ammoniak unter den Producten, die aus Wasser und Stickgas bestehen. Scheele zersetzte Knallgold, mit schwefelsaurem Kali vermischt, in einer Retorte, an deren Mündung er eine nasse Blase gebunden hatte. Er erhielt etwas Salmiak, ungefähr 1/30 vom Gewicht des Knallgoldes, Wasser, Ammoniak und Stickgas. Dieser Umstand zeigt, dass das Knallgold eine grössere Quantität Ammoniak enthalten würde, als zur Zersetzung des Goldoxyds nöthig ist. Proust fand, dass 100 Theile Knallgold, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, 73 Theile Gold geben. Es ist am wahrscheinlichsten, dass das reine Knallgold so zusammengesetzt ist, dass das Goldoxyd darin doppelt so viel Ammoniak, als zu seiner Zersetzung erforderlich ist, und eine Quantität Wassers aufnimmt, dessen Sauerstoff 1/3 von dem des Goldoxyds beträgt; eine Zusammensetzung, die durch die Formel $\dddot{A}u + 2\,NH^3 + \dot{H}$ ausgedrückt werden kann, und wonach das Knallgold 74,73 proc. Gold und 10,6 proc. Stickstoff enthält. Indessen ist wohl anzunehmen, dass es kein Wasser enthält; ein Wassergehalt würde die Heftigkeit seiner Explosion bedeutend vermindern; in diesem Falle wäre es nach der Formel $\dddot{A}u + 2\,NH^3$ zusammengesetzt, es enthielte 77,326 proc. Gold und müsste bei der Zersetzung 11 proc. Stickgas bilden. Nach einem analytischen Versuche von Dumas gab das chlorfreie Knallgold 76,1 proc. Gold, 9 proc. Stickstoff und 14,9 proc. Wasser. Dieses Resultat fällt, in Betreff des Goldgehaltes, zwischen die obigen, vorschlagsweise angeführten Verhältnisse, und der Stickstoffgehalt weicht zu sehr davon ab. Dumas glaubt jedoch aus dieser Analyse schliessen zu können, dass das Knallgold aus 1 Atom Stickstoffgold, einer bis jetzt unbekannten Verbindung, 1 Doppelatom Ammoniak und 3 Atomen Wasser bestehe, nach der Formel $Au N + NH^3 + 3\dot{H}$. Vergleicht man jedoch in dieser Formel die Atomenzahl der einfachen Elemente mit der in der letzteren der obigen Formeln, so sieht man, dass sie durchaus dieselbe ist, und dass also

das Resultat der Analyse mit keiner derselben übereinstimmt. Dumas ist der Meinung, dass die Annahme eines Stickstoffgoldes die Erklärung der Explosion erleichtere, indem sie dann analog würde mit der des Chlor- oder Jod-Stickstoffs. Was in der einen oder der anderen dieser Ansichten von der Zusammenparung der Elemente das Richtigste sein könne, lässt sich, so lange kein solches explodirendes Stickstoffmetall ohne Verbindung mit Ammoniak und Wasser dargestellt worden ist, durch Versuche nicht ermitteln, und auch dann würde eine solche Verbindung noch andere, vielleicht völlig eben so wahrscheinliche Erklärungen zulassen. Gegen Dumas's Ansicht könnte noch angeführt werden, dass das, als fertig gebildet angenommene Wasser, zufolge der grossen Wärme-Absorption bei dem Uebergang in die Gasform, ein Hinderniss für die Explosion sein müsste, da hingegen nach der Ansicht, nach welcher das Knallgold Goldoxyd-Ammoniak ist, die Verbrennung des Wasserstoffs im Ammoniak zu Wasser, auf Kosten des Sauerstoffs im Goldoxyd, eine Quelle von Wärme-Entwickelung ist, durch welche die Heftigkeit der Explosion ungezwungen erklärt wird. Uebrigens ist es gewiss nützlich, alle Ansichten zu versuchen und zu vergleichen, unterdessen man vorzugsweise von derjenigen, die zur Zeit die einfachste scheint, so lange Anwendung macht, bis der absolute Vorzug der einen oder andern nachgewiesen wird.

Auch das chlorhaltige Knallgold ist von Dumas analysirt worden, und besteht nach ihm aus: Gold 73 proc., Chlor 4,5 und Sauerstoff im Goldoxyd und Ammoniak 22,5. Das Verhältniss zwischen Gold und Chlor nähert sich dem von 3 At. des ersteren und 1 At. des letzteren. Man könnte hierdurch zu dem Schluss geführt werden, dass es eine chemische Verbindung von 2 At. Knallgold mit 1 At. eines unlöslichen basischen Salzes, Chlorgold-Ammoniak, sei; es ist jedoch möglich, dass das Ganze nur aus einer gleichzeitigen, vielleicht nach gleicher Atomenzahl geschehenden Fällung von beiden besteht, aus welcher durch Waschen das basische Salz allmälig mit gelber Farbe aufgelöst wird, so dass sich dessen Menge nach und nach vermindert, und man es nachher, wie Dumas fand, in veränderlichen Verhältnissen darin antrifft.

Das Gold kann aus dem Knallgolde wieder reducirt wer-

den, wenn man es mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure digerirt, in die man nachher Eisen, Zink oder Quecksilber hineinlegt, die das Gold reduciren. Dasselbe geschieht auch, wenn kleine Quantitäten von Knallgold nach einander in geschmolzenen Schwefel eingetragen werden, oder wenn es mit einer grossen Menge Borax gerieben, und darauf geschmolzen wird. Die Verwandtschaft des Goldoxyds zum Ammoniak ist so stark, dass es dieses Alkali allen Säuren entreisst. Wird Goldoxyd z. B. mit schwefelsaurem Ammoniak digerirt, so bildet sich Knallgold, und die Flüssigkeit wird sauer.

Das Goldoxyd verbindet sich im Schmelzen mit verschiedenen Glasflüssen und färbt dieselben rubinroth. Hierzu bedient man sich hauptsächlich einer Verbindung von Gold mit Zinnoxyd, welche *Goldpurpur des Cassius* genannt wird. Die Bereitung dieses Präparats geschieht am sichersten auf folgende Weise: Man löst Zinnchlorür in Wasser auf und schlägt daraus das Zinnoxyd durch Kochen mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxydhydrat nieder, indem man dieses so lange in kleinen Quantitäten zusetzt, als noch Zinnoxyd gefällt wird. Dieses Oxyd wird alsdann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Lösung in eine höchst verdünnte, von Salpetersäure freie Lösung von Goldchlorid getropft. Diese Lösung ist hinreichend verdünnt, wenn die ersten Tropfen von Zinnsalz einen dunklen Niederschlag hervorbringen, der beim Umrühren der Flüssigkeit verschwindet und dieselbe rosenroth oder purpurroth färbt. Geschieht diess nicht, so muss die Flüssigkeit stärker verdünnt und alsdann erst die Zinnauflösung nach und nach so lange zugetropft werden, als noch Gold auszufällen ist, mit der Vorsicht, dass kein bedeutender Ueberschuss zugemischt wird. Die Flüssigkeit sieht nun bei zurückgeworfenem Licht dunkelbraun unklar, beim Hindurchsehen aber klar und tief purpurroth aus. Nach 24 Stunden hat sich der Goldpurpur in leichten, dunkelbraunen, bei starkem Tageslicht purpurroth durchscheinenden Flocken niedergeschlagen und die Flüssigkeit ist farblos geworden. Hat sie eine schwache Rosafarbe behalten und wird filtrirt, so bleibt der Purpur im Papier und sie läuft farblos ab. Wird sie aber filtrirt, ehe sich der Purpur vollständig abgeschieden hat, so verstopfen sich zu-

letzt die Poren des Papiers in dem Grade, dass das Filtriren äusserst langsam geht.

Der ausgewaschene Niederschlag ist dunkelbraun und wird beim Trocknen etwas heller. Gerieben giebt er ein schmutzig bläuliches Pulver. Zum Glühen erhitzt, giebt er etwas Wasser, aber keinen Sauerstoff, und verändert nicht sein Ansehen. Wird er im noch feuchten Zustande auf dem Filtrum mit kaustischem Ammoniak übergossen, so wird er aufgelöst und es läuft eine schön purpurrothe Flüssigkeit hindurch, die an Schönheit der Farbe mit der von übermangansaurem Kali wetteifert. Die concentrirte Flüssigkeit ist beim Hindurchsehen roth, zeigt aber bei auffallendem Lichte eine gewisse Unklarheit, wie eine Flüssigkeit, worin eine durchsichtige Substanz aufgeschlämmt ist. Diese sinkt äusserst langsam zu Boden und hinterlässt nach Verlauf einer Woche eine weniger tief gefärbte, klare rothe Flüssigkeit, die auch bei zurückgeworfenem Lichte klar ist. Sie zeigt jedoch die eigenthümliche Erscheinung, dass sich die färbende Materie allmälig daraus absetzt, in der Art, dass die oberste Schicht der Flüssigkeit farblos wird, und dass die Farbe in beständigem Abnehmen von oben nach unten geht. Hierzu sind mehrere Wochen erforderlich, und wird das Gemische umgeschüttelt, so erlangt es seine ursprüngliche Beschaffenheit wieder. Wird die Lösung in einem verschlossenen Gefässe 12 bis 24 Stunden lang einer Temperatur von $+60^{0}$ bis 80^{0} ausgesetzt, so schlägt sich der Purpur nieder, ohne nachher wieder aufgelöst werden zu können, wiewohl er im Uebrigen sein Ansehen nicht verändert hat. Bestreicht man mit der ammoniakalischen Auflösung ein Papier, so erscheint dasselbe nach dem Trocknen schmutzig blau gefärbt, und Ammoniak zieht die Farbe nicht wieder aus. Wird die Lösung im Wasserbade verdunstet, so gelatinirt sie bei einer gewissen Concentration, und lässt zuletzt den Purpur unverändert, aber in Ammoniak unlöslich, zurück. — Der Goldpurpur ist nicht auf nassem Wege in kaustischem Kali oder Natron löslich; auch wird er nicht im Schmelzen mit den kohlensauren Alkalien zersetzt, deren Kohlensänre dabei nicht ausgetrieben wird. Dagegen löst er sich in schmelzendem Glas auf, und zeigt dabei genau dieselbe Erscheinung, wie in der Ammoniak-Lösung, nämlich in geringerer Quantität ein voll-

kommen schönes und klar rubinrothes Glas, in grösserer Quantität dagegen ein Glas zu geben, welches im Durchsehen purpurfarben ist, im zurückgeworfenen Licht aber einen schwachen Reflex, wie von eingemengtem Goldpulver zeigt. Man hat angegeben, der Goldpurpur verliere durch Quecksilber seinen Goldgehalt. Mit dem auf die oben angegebene Art bereiteten ist diess nicht der Fall. Aus noch ungetrocknetem Purpur kann man mit kochender Chlorwasserstoffsäure Zinnoxyd, ohne Spuren von Goldoxyd, auflösen, und hierbei bleibt metallisches Gold zurück. Aus geglühtem Purpur dagegen kann man mit Königswasser das Gold auflösen, und dabei bleibt das Zinnoxyd zurück, da es durch Glühen in Säuren unlöslich wird. Von saurem schwefelsauren Kali wird er in glühendem Fluss nur sehr unvollständig zersetzt.

Das nun Angeführte betraf den Goldpurpur, wie er nach der obigen, von Fuchs angegebenen Vorschrift erhalten wird, bei welcher die schöne Farbe des Präparats die Hauptsache ist. Ich werde nun noch Einiges über andere Bereitungsarten desselben angeben. Tropft man eine Lösung von Zinnchlorür in eine nicht sehr verdünnte Lösung von Goldchlorid, so entsteht ein dunkelbrauner Niederschlag, welcher beim Umschütteln mit der Flüssigkeit halb durchscheinend gelbbraun zu sein scheint. Auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen, bildet er ein schwarzes Pulver, welches durch Reiben metallisch und blassgelb wird. Er ist eine Verbindung von Gold mit metallischem Zinn, entstanden in Folge der Verwandtschaft des Goldes zum Zinn, wodurch ein Theil des letzteren zu Metall reducirt worden ist. Wird dagegen die Goldauflösung mit so viel Wasser verdünnt, dass dadurch die zuvorerwähnte scheinbare Wiederauflösung des Niederschlags zu einer rothen Flüssigkeit eintrifft, so erhält man durch Zutropfung von Zinnchlorür einen Purpur von lange nicht so schöner rother, sondern von mehr dunkelbräunlicher Farbe, der aber, wie der vorhergehende, in kaustischem Ammoniak zu einer rothen, in's Bräunliche ziehenden Flüssigkeit auflöslich ist. Dieser Purpur ist nach dem Trocknen schwarz oder schwarzbraun. Beim Glühen giebt er Wasser ohne Spur von Sauerstoffgas, indem er dabei ziegelroth wird und alsdann einem mechanischen Gemenge von fein zertheiltem Gold mit Zinnoxyd gleicht; (eben so sieht nämlich nach

dem Glühen ein gut zusammengeriebenes Gemenge von Goldoxyd mit schwefelsaurem Kali oder mit Kieselmehl aus).

Der Unterschied in der Bereitung beider liegt in der Zusammensetzung des Zinnsalzes. Im ersteren Falle ist das Zinn darin in solcher Proportion enthalten, dass beim Austausch des Chlors gegen Sauerstoff die eine Hälfte davon Oxydul, und die andere Oxyd wird; im letzteren Falle dagegen entsteht bloss Oxydul daraus, mit Ausnahme des Antheils, der durch die in der Lösung enthaltene atmosphärische Luft oxydirt werden kann. Der erstere Purpur kann demnach die chemische Verbindung enthalten, welche die Ursache der Farbe ist, aber mit so viel Zinnoxyd gemengt, dass gerade dadurch die Farbe um so schöner wird. Ein solcher Purpur war, nach dem Trocknen bei +100°, in 100 Theilen zusammengesetzt aus: Zinnoxyd 72,6, Gold 15,8, Wasser 11,6. Dieses Verhältniss stimmt mit 1 Atom Gold, 6 At. Zinnoxyd und 8 At. Wasser gut überein; allein bei anderen, auf dieselbe Art bereiteten Purpurproben bekam ich etwas abweichende Verhältnisse, was anzudeuten scheint, dass in diesem Falle vielleicht kein solches bestimmtes Atomverhältniss gesucht werden darf. Bei der Analyse eines mit Zinnchlorür bereiteten, und bei etwas über +100° getrockneten Purpurs, bekam ich Zinnoxyd 64, Gold 28 und Wasser 7,6 (Verlust 0,4). Dieses Resultat stimmt, abgesehen von einem ganz unbedeutenden Ueberschuss an Zinnoxyd, mit 1 At. Gold, 3 At. Zinnoxyd und 3 At. Wasser überein. Welche Wichtigkeit bei diesen Versuchen in dem Umstand liegt, dass bei dem ersteren die Proportion des Goldes zum Zinnoxyd gerade halb so gross ist, wie bei dem letzteren, mögen fernere Versuche entscheiden. — Die Angaben über die Zusammensetzung des Purpurs sind übrigens abweichend. Die oben angeführten beiden Analysen geben in 100 Th. geglühten Purpurs 18 und 30,725 Gold; Proust fand 24, Buisson 28,5, Gay-Lussac 30,86, Oberkampf in einem blasseren Purpur 20 und in einem dunkleren 39,82 proc. Gold. Alle diese Abweichungen im Resultate beweisen, dass man wohl noch keine Methode gefunden hat, wodurch man die gefärbte Verbindung ohne alle Einmengung von Zinnoxyd darstellen kann.

In Betreff der Frage, in welchem Zustande das Gold

im Purpur enthalten sei, ist man getheilter Meinung gewesen. Bei den von mir 1812 beschriebenen ersten Versuchen über die Zusammensetzung des Goldpurpurs, äusserte ich die Vermuthung, das Gold habe vielleicht eine zwischen seinem Oxydul und seinem Oxyd liegende Oxydationsstufe, welche vielleicht roth sei und sich im Purpur mit einem Zinnoxyd verbunden befinde, welches zwischen den beiden anderen Oxydationsstufen des Zinns in der Mitte liege. Gay-Lussac und mehrere andere Chemiker haben zu beweisen gesucht, dass das Gold im Purpur nicht in oxydirter, sondern in metallischer Form enthalten und mit dem Zinnoxyd in einem Zustande verbunden sei, den Gay-Lussac *adhérence intime sans diffusion* nennt. Welche von diesen Ansichten die richtige sei, lässt sich jetzt noch nicht entscheiden. Die meinige kann ich nicht beweisen. Die Resultate der von mir angestellten Analysen scheinen eher dagegen zu sprechen, denn sie scheinen bestimmte Atomverhältnisse zwischen Gold und Zinnoxyd anzuzeigen. Ferner scheint ihr der Umstand zu widersprechen, dass der Purpur, wenn er das Gold als Oxyd enthielte, Sauerstoffgas geben müsste, was nicht geschieht. Aber darum setzt auch gerade die Hypothese voraus, dass das Zinn nicht auf der höchsten Oxydationsstufe darin enthalten sei, sondern dass das darin enthaltene Zinnoxyd allen den Sauerstoff, welchen das Goldoxyd liefern kann, braucht, um in Zinnoxyd überzugehen. Ein solches Verhältniss kann statt haben, wenn das vermuthete Goldoxyd aus 1 Atom Gold und 1 At. Sauerstoff besteht und dieses so zusammengesetzte Oxyd mit dem intermediären Oxyd des Zinns, oder dessen Sesquioxydul, verbunden ist, welches aus 2 Atomen Zinn und 3 At. Sauerstoff besteht, in welchem Falle der Goldpurpur nach der Formel $\dot{\mathrm{Au}}\,\dddot{\mathrm{Sn}}$*) zusammengesetzt wäre. Die wasserfreie Verbindung würde dann 39,92 proc. Gold, oder so viel wie Oberkampf fand, enthalten und zu der allgemeinen Verbindungsart von analog zusammengesetzten Metalloxyden gehören, wozu wir im Spinell, Gahnit, Franklinit u. a. als Mineralien vorkommenden Verbindungen zweier verschiedener Metalloxyde, von analoger Zusammensetzung wie das nun angeführte Beispiel, Belege

*) Sn bedeutet ein Doppelatom Zinn.

finden. Die blosse Ansicht der Formel zeigt, mit welcher Leichtigkeit eine solche Verbindung müsse in Gold und in ein Zinnoxyd verwandelt werden können, welches auf 1 Atom Zinn 2 At. Sauerstoff enthält, was die Zusammensetzung des gewöhnlichen Zinnoxyds ist. — Die Gründe für die entgegengesetzte Meinung sind von folgenden Umständen hergenommen: 1. Dass eine neutrale und verdünnte Goldauflösung durch salpetersaures Quecksilberoxydul mit Purpurfarbe gefällt wird, und dass dieser Niederschlag zum Färben des Glases anwendbar ist; 2. dass es gelungen ist, mit äusserst fein geriebenem Blattgolde Glasflüsse purpurroth zu färben; 3. dass, nach Marcadieu, ein zusammengeschmolzenes Gemische von Gold und Zinn mit Zink bei der Auflösung des letzteren in Salpetersäure Goldpurpur zurückliess. Gay-Lussac schmolz 2 Th. Gold, 3½ Th. Zinn und 15 Th. Silber zusammen; bei Auflösung des Silbers in Salpetersäure blieb Goldpurpur zurück. Da die Salpetersäure das Zinn oxydirt, ohne das Gold anzugreifen, so schloss er, müsse der Purpur ein inniges Gemenge von Zinnoxyd mit Gold sein. — Diese Beweise sind jedoch nicht entscheidend. Die ersten zeigen, dass wenn ein rothes Goldoxyd die Ursache der Farbe ist, welche der Purpur den Glasflüssen ertheilt, das Zinnoxyd für die Farbe nicht nöthig ist, und dass das Gold unter Mitwirkung des Glases oxydirt werden könne, gleich wie es mit dem Silber geschieht, welches sonst auch nicht von blosser höherer Temperatur oxydirt wird. Der Versuch, Gemische von Gold und Zinn mit anderen Metallen aufzulösen, spricht mehr für jene Ansicht; auch hier wäre es denkbar, dass die Salpetersäure, wiewohl sie das Gold für sich nicht oxydirt, diess doch thäte, wenn es mit anderen Metallen verbunden wäre, ähnlich wie es bei Platin der Fall ist. Dieses Resultat scheint nicht vereinbar mit der Annahme eines Zinnoxyds im Purpur, welches eine intermediäre Oxydationsstufe wäre, da die Salpetersäure das Zinn allein bis zum Maximum oxydirt. Inzwischen hat man vergeblich versucht, durch Zusammenfällung von reducirtem Gold mit Thonerdehydrat, Antimonoxyd u. dergl. einen dem Purpur ähnlichen Körper hervorzubringen; und endlich scheint die Löslichkeit des Goldpurpurs in Ammoniak schwierig aus einer Verbindung von Gold mit Zinnoxyd erklärbar zu sein,

da sich das letztere auflösen, und das fein vertheilte Gold zurückbleiben müsste.

Der Goldpurpur wird als färbende Materie für die Darstellung des Rubinglases und in der Porzellanmalerei angewendet.

Ehe ich die Oxyde des Goldes verlasse, werde ich noch einige Worte über die wahrscheinliche Existenz des zwischen dem Oxydul und dem Oxyd liegenden, vermuthlich im Goldpurpur enthaltenen, purpurrothen Goldoxyds anführen. Wenn eine Goldauflösung die Haut, Haare, Nägel oder ähnliche Theile trifft, so werden diese mit einer intensiven Purpurfarbe davon gefärbt, die nicht metallisches Gold ist, denn sie ist auf durchsichtigen Häutchen durchsichtig; dasselbe geschieht, wenn eine Goldauflösung durch Papier filtrirt wird. Dieses wird davon hell purpurroth; und wenn es, angefeuchtet, der Einwirkung von Phosphorwasserstoffgas ausgesetzt wird, so reducirt sich das Gold und wird metallisch. Wenn man eine Goldauflösung mit verschiedenen Pflanzenfarben mischt, so werden sie davon niedergeschlagen; der Niederschlag scheint das purpurfarbige Oxyd zu enthalten, und kann von Chlorwasserstoffsäure nicht zersetzt werden. *Oberkampf* fand, dass wenn man durch eine Auflösung von Goldchlorid lange Wasserstoffgas leitet, sich die Farbe derselben von Gelb zu schön Purpurroth, ohne Niederschlag, verändert. Wird die rothe Auflösung erhitzt, so setzt sich metallisches Gold daraus ab, und sie wird gelb. Diese Umstände scheinen dafür zu sprechen, dass es sowohl mit Sauerstoff, als mit Chlor rothe Goldverbindungen giebt, welche sich nur unter gewissen, nicht genau ermittelten Umständen bilden. Da, wie schon angeführt ist, die beiden Sauerstoff-Verbindungen des Goldes aus 1 Doppelatom Gold mit 1 und mit 3 Atomen Sauerstoff bestehen, und also zwischen diesen ein bestimmtes und natürliches Zwischenglied existirte, welches 2 At. Sauerstoff enthielte, oder aus 1 At. Gold und 1 At. Sauerstoff, $\dot{\mathrm{Au}}$, zusammengesetzt wäre, so vermehrt dieser Umstand die Wahrscheinlichkeit der Vermuthung, dass es ein solches Oxyd, sowie eine entsprechende Chlorverbindung gebe, um so mehr, als diess das natürlichste Verbindungs-Verhältniss zwischen beiden zu sein scheint, wenn wir anders nicht durch die Umstände irre geführt sind, nach denen wir

uns bei der Bestimmung dessen, was das Gewicht von einem Atom Gold ist, gerichtet haben.

Schwefelgold. Das Gold verbindet sich in zwei Verhältnissen mit dem Schwefel. *1. Goldsulfuret.* Man erhält es, wenn in eine kochende Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Es bilden sich hierbei Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Wasser und Schwefelgold, welches sich mit dunkelbrauner, fast schwarzer Farbe niederschlägt. In Masse ist es nach dem Trocknen schwarz, giebt aber ein dunkelbraunes Pulver. Beim Erhitzen giebt es Schwefel und hinterlässt Gold. Es ist nicht untersucht, ob es eine Schwefelbase ist. Es besteht aus 92,51 proc. Gold und 7,49 proc. Schwefel $= \acute{A}u$.

2. Goldsulfid. Es bildet sich, wenn eine verdünnte Auflösung von Goldchlorid in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Es entsteht auch auf trockenem Wege durch Schmelzen von Fünffach-Schwefelkalium mit überschüssigem Gold; das gebildete Kalium-Sulfaurat wird in Wasser gelöst und das Goldsulfid daraus durch eine Säure gefällt. Es scheidet sich als eine flockige, dunkelgelbe Masse ab, die nach dem Trocknen dunkler wird und bei gelinder Erhitzung den Schwefel verliert. Diese Verbindung verhält sich zu andern Sulfiden wie eine Schwefelbase und bildet damit eigene Schwefelsalze; zu den basischen Sulfureten aber verhält sie sich wie ein Sulfid. Sie ist deshalb in den alkalischen Sulfureten löslich, und treibt im Kochen aus den Sulfhydraten das Wasserstoffsulfid aus. Das Goldsulfid löst sich ferner im kochenden kaustischen Kali auf, unter Zurücklassung einer gewissen Menge reducirten Goldes; denn um sich in Schwefelkalium zu verwandeln, tritt das Kali seinen Sauerstoff nicht an das Gold, sondern an Schwefel ab, das Kalium aber verbindet sich mit einer gewissen Menge Schwefel, den es ebenfalls vom Golde aufnimmt, so dass man das mit diesen beiden Antheilen Schwefels verbunden gewesene Gold reducirt erhält. — Das Goldsulfid enthält, nach der Analyse von Oberkampf, 80,47 proc. Gold und 19,53 proc. Schwefel, oder 100 Th. Metall sind darin mit 24,27 Schwefel verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Gold und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{\bar{A}u}$; sein Atom wiegt 3089,521.

Phosphorgold. Das Gold verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung schmilzt leichter als das Gold allein, und hat eine blasse, beinahe weisse Farbe. Es wird durch Glühen in offenen Gefässen zersetzt, wobei der Phosphor verbrennt. Leitet man durch eine Goldauflösung Phosphorwasserstoffgas, so wird, nach Oberkampf's Versuchen, erst metallisches Gold niedergeschlagen; nachher aber, wenn das Salz zersetzt ist und mehr Gas hinzu kömmt, verbindet es sich mit dem Golde zu einer schwarzen, gleichförmigen, gar nicht metallischen, bei der gewöhnlichen Temperatur unveränderlichen Masse, die, auf Kohle geworfen, mit der gewöhnlichen Verbrennungs-Erscheinung des Phosphors brennt und metallisches Gold zurücklässt. In eine Goldauflösung gelegt, wird es zersetzt und schlägt metallisches Gold aus der Auflösung nieder, während der Phosphor zu Säure oxydirt wird. Oberkampf's Versuche entscheiden nicht, ob der Wasserstoff bei dieser Operation vom Phosphor abgeschieden wird, oder ob er sich zugleich mit dem Golde verbindet.

Ob Gold sich mit dem *Kohlenstoff* verbindet, ist noch unbekannt. Black fand, dass Gold, welches eine Zeit lang zwischen Kohlen cementirt wurde, die schöne gelbe Farbe erhielt, die man in Venedig den Zechinen giebt, und von dessen Zubereitung man dort ein Geheimniss macht. Diese gelbe Farbe war jedoch nur oberflächlich.

Mit *Wasserstoff* verbindet sich das Gold nicht. Ritter behauptete jedoch, dass in der elektrischen Säule, wenn Dräthe von Gold als Entlader durch Wasser dienen, auf der negativen Seite ein mit Wasserstoff verbundenes Gold gebildet werde.

Goldlegirungen. Die Verbindungen des Goldes mit den Radikalen der Alkalien und Erden sind noch nicht untersucht.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Gold leicht; sogar die Dämpfe von Arsenik, die von glühendem Golde getroffen werden, verbinden sich damit und fliessen als graue und spröde Metallmasse nieder, die ungefähr $\frac{1}{241}$ Arsenik enthält. $\frac{1}{900}$ Arsenik macht das Gold ungeschmeidig, obgleich es nicht seine Farbe verändert*).

*) Nach der eigentlichen Ordnung für die Beschreibung der metallischen Legirungen, sollten nur diejenigen angeführt werden, die

Mit *Tellur* verbunden findet sich das Gold in einigen siebenbürgischen Golderzen (Vergl. S. 31 u. 32). Die Verbindung heisst *Goldtellurid*; es verbindet sich als elektronegativer Körper mit den basischen Tellurmetallen (Tellureten) und bildet damit die Telluraurate. In seiner Zusammensetzung ist es dem Goldoxyd proportional; es entsteht durch Fällung von Goldchlorid mit Tellurwasserstoffgas oder Tellurkalium. In dem sogenannten Schrifterz ist das Gold mit der doppelten Menge Tellur verbunden zu einem Uebergoldtellurid, vereinigt mit Tellursilber, welches letztere darin die Rolle der Base spielt.

Mit *Antimon* schmilzt das Gold leicht zu einer blassen und spröden Legirung zusammen, die durch fortgesetzte Schmelzung in offenem Feuer völlig zerlegt wird und das Gold rein zurücklässt.

Gold mit $^1/_{14}$ *Platin* hat eine blassgelbe Farbe, dem angelaufenen Silber ähnlich, und ist sehr geschmeidig. Mit einer grösseren Menge Platin verliert das Gold gänzlich seine Farbe und Geschmeidigkeit, und wird strengflüssig.

Das Gold lässt sich mit *Iridium, Rhodium* und *Osmium* zusammenschmelzen, und giebt mit allen geschmeidige Verbindungen, worin das Gold ziemlich seine Farbe behält, wenn seine Menge überwiegend ist. Gleiche Theile Gold und *Palladium* geben ein beinahe weisses Gemisch. Auch wenig Palladium macht die Farbe des Goldes heller.

Silber und Gold geben eine wie Gold geschmeidige Verbindung, von einer blasseren Farbe, als das Gold. 4 Th. Gold mit 1 Th. Silber machte das Elektrum der Alten aus; man hatte von dieser Mischung die Meinung, dass sie beim Lichte des Feuers glänzender als Silber sei. Eine ähnliche Verbindung kommt unter diesem Namen als Mineral vor. Selten findet sich das Gold silberfrei in der Natur, und bisweilen macht das Silber mehr als $^1/_3$ vom Gewicht der Verbindung aus, entsprechend 1 Atom Silber mit 1 Doppelatom Gold. Allein zwischen diesem und dem sehr ge-

mit schon beschriebenen Metallen gebildet werden; aber ich habe geglaubt, dass ich bei der Beschreibung derjenigen Metalle, die am meisten angewendet werden, von dieser Ordnung abweichen müsste, weil der Leser natürlicherweise bei diesen die Legirungen mit den weniger angewendeten am ersten aufsucht.

ringen Silbergehalt, mit dem sich das Gold von gewissen Orten verbunden findet, liegen eine Menge unbestimmter Zwischenstufen, aus denen hervorzugehen scheint, dass sich beide Metalle in unbestimmten Proportionen miteinander verbunden haben. Zwar hat Boussingault vermuthet und durch mehrere Analysen zu bekräftigen gesucht, dass diese Verbindungen nur nach gewissen Atomverhältnissen zusammengesetzt seien; aber Gustav Rose hat gezeigt, dass selbst in den regelmässigsten Krystallen von gediegenem Golde das Silber in Proportionen enthalten ist, die keinem einfachen Atomverhältniss entsprechen, wie denn diess auch nicht durch die Krystallform bedingt ist, da sowohl Silber als Gold eine und dieselbe Krystallform haben. Der gewöhnlichere Silbergehalt des aus goldführendem Sande ausgewaschenen Goldes beträgt ungefähr 8 bis 10 Procent, ohne jedoch in verschiedenen Körnern von einer und derselben Stelle gleich zu sein.

Nach Boussingault's Bemerkung haben diese natürlichen Verbindungen ein geringeres specifisches Gewicht, als das Mittel aus den Gewichten der beiden Metalle. Auch Rose fand diess so, wiewohl bei seinen Wägungen die Abweichung von den Mittelgewichten geringer war. Der erstere wog ein gediegenes Gold von Rio Sucio, welches 12,06 proc. Silber enthielt, und fand sein spec. Gewicht 14,69. Rose fand es bei Gold von Alex. Andrejewsk, welches 12,07 proc. Silber enthielt, 17,402. Das Mittelgewicht wäre 18,223. Ein anderes silberhaltiges Gold, mit 13,19 proc. Silber, hatte 16,869 spec. Gewicht, was noch mehr vom Mittelgewicht abweicht.

Quecksilber verbindet sich mit dem Gold leicht zu einem weissen Amalgam, das, in der Wärme bereitet und dem langsamen Erkalten überlassen, in dentritischen Krystallen oder vierseitigen Prismen anschiesst. Das gesättigte Amalgam ist steif und hart, aber es wird wieder weich durch Kneten oder Erwärmung. Es wird durch Destillation zersetzt und lässt das Gold rein zurück. Man bedient sich gewöhnlich dieses Amalgams bei der Vergoldung von Messing, Kupfer oder Silber. Diess geschieht auf die Art, dass man die Oberfläche des Metalls vollkommen rein scheuert, es erwärmt und mit Quecksilber überzieht; auf die Weise nämlich, dass man es mit Salpetersäure und ein wenig Quecksilber

silber bestreicht, so dass das Metall überall gleich damit überzogen ist, das Goldamalgam darauf legt, und das Quecksilber alsdann über Feuer abraucht. Das Gold bleibt nun als ein dunkelbrauner Ueberzug an der Oberfläche sitzen. Man bestreut es darauf mit einer pulverförmigen Mischung von Salpeter, Salmiak, Eisenvitriol und Grünspahn, entweder allein oder mit geschmolzenem Wachs eingeknetet, (welche Mischung Glühwachs genannt wird). Es wird damit erhitzt, bis die Masse zu rauchen anfängt, wovon das Gold eine hellere Farbe erhält und ein wenig vom unterliegenden Metall oxydirt wird, welches man durch Kochen in einer Auflösung von 1 Th. Weinstein und 3 Th. Kochsalz wegnimmt. Die Vergoldung wird endlich mit dem Polirstahl oder Blutstein polirt, wobei das Gold über alle Theile der Metallfläche gleich verbreitet wird. Die Vergoldung auf Kupfer und Messing erhält eine Goldfarbe, aber auf Silber ist sie immer etwas bräunlich. Man hat noch eine andere Art, um das Innere von Schalen und solcher Sachen, die nicht gescheuert zu werden brauchen, zu vergolden. Man tränkt Lappen in eine Auflösung von Gold in Salpetersäure und Kochsalz ein, trocknet die Lappen und verbrennt sie zu Asche. Ein glattes Stück Korkholz, welches an dem einen Ende ein wenig verkohlt ist, wird befeuchtet, in die Asche eingetaucht, und die Oberfläche des Metalls damit so lange gerieben, bis sie mit Gold völlig bedeckt ist. Man polirt sie dann mit feiner, über ein weiches Stück Korkholz ausgespannter Leinwand. Diese Vergoldung bekommt eine sehr schöne Politur.

Das Gold verbindet sich mit reinem *Kupfer* zu einer geschmeidigen Legirung. Das zu gewöhnlichen Schmucksachen verarbeitete Gold, welches 23,6 proc. Kupfer enthält, läuft während des Gebrauchs nicht selten dunkel an und sieht schmutzig aus, was von der Oxydation des Kupfers herrührt. Wenn man es dann mit etwas kaustischem Ammoniak wäscht, so bekommt es die Goldfarbe wieder. Mit unreinem Kupfer wird es ungeschmeidig, und, nach Hatchett, von schwedischem Münzkupfer spröde wie Glas. Man bedient sich des Kupfers, so wie ich es weiterhin anführen werde, als Zusatz zum gemünzten und verarbeiteten Golde.

Gold mit $^1/_{12}$ *Wismuth* giebt eine spröde, blassgelbe Verbindung. Es ist nicht mehr als $^1/_{1920}$ Wismuth nöthig,

um das Gold spröde zu machen, und wenn Gold und Wismuth nahe bei einander geschmolzen werden, so leidet die Geschmeidigkeit des Goldes davon.

Zinn hat eine überaus grosse Verwandtschaft zum Golde. Ich habe angeführt, dass beide metallisch zusammen niedergeschlagen werden, wenn man concentrirte Auflösungen von Goldchlorid und Zinnchlorür zusammenmischt. Wird dieser Niederschlag geschmolzen, so giebt er eine weisse, ungeschmeidige Legirung. Schmilzt man Goldpurpur mit Salpeter, so wird, der Anwesenheit des Salpeters ungeachtet, das Zinn mit dem Golde reducirt, und man erhält einen weissen Regulus. Ein geringer Zusatz von Zinn zum Golde zerstört nicht seine Geschmeidigkeit, und es behält etwas davon auch mit $^1/_{12}$ Zinn.

Blei schmilzt mit Gold leicht zusammen, welches davon ungeschmeidig wird. Mit $^1/_{12}$ Blei hat die Legirung die Farbe des Goldes, aber sie ist spröde wie Glas. Schon $^1/_{1920}$ Blei macht das Gold ungeschmeidig. Die Verbindung kann auf der Kapelle abgetrieben werden, wie ich es beim Silber erwähnen werde.

2 Th. *Messing* zerstören die Geschmeidigkeit von 52 Th. Gold.

Nickel und Gold geben eine spröde blassgelbe Legirung. Es ist jedoch unbekannt, ob diese Legirung mit arsenikfreiem Nickel gemacht ist.

Gold mit $^1/_{14}$ *Kobalt* giebt eine mattgelbe, ungeschmeidige Legirung. Sie ist mit $^1/_{65}$ Kobalt noch ungeschmeidig, aber mit $^1/_{130}$ lässt sich das Gold noch schmieden.

Gold verbindet sich mit dem *Eisen* zu einer geschmeidigen Masse, die gewalzt und geprägt werden kann. Sie hat eine graue oder weisse Farbe und lässt sich härten, so dass sie zu Schneideinstrumenten angewandt werden kann.

Mangan verbindet sich mit dem Golde zu einer blass gelbbraunen, spröden Metallmasse, die sich in der Luft nicht verändert, und die sowohl durch Glühen in offenen Gefässen, als durch Cupellirung zersetzt wird.

Wegen seiner Weichheit wird das Gold in der Regel nicht in reinem Zustande zu Münzen und zu Goldarbeiten angewandt, sondern man versetzt es, um ihm eine grössere Festigkeit zu geben, entweder mit Silber oder mit Kupfer,

oder mit beiden zugleich. Diese Einmischungen werden auf folgende Art bestimmt: 1 Pfund Münzgewicht, welches nach dem, was ich beim Silber anführen werde, 16 Loth gewöhnliches Gewicht ausmacht, wird in 24 Karat eingetheilt, und jedes Karat enthält 12 Grän. Wenn verarbeitetes Gold $\frac{3}{24}$ Silber oder Kupfer enthält, sagt man, dass es 21 Karat Gold hält, u. s. w. Das schwedische Ducatengold hält 23 Karat 5 Grän Gold und 7 Grän Silber, und ein Ducaten wiegt $72\frac{56}{121}$ Ass, oder etwas mehr als $\frac{1}{4}$ Loth Victualiengewicht. Ein Ducaten enthält $70\frac{764}{1089}$ Ass Gold. In Schweden darf das Gold nicht von geringerem Gehalte als 18 Karat und 4 Grän, welches Kronengold genannt wird, verarbeitet werden. Das sogenannte Pistolettgold enthält 20 Karat und 4 Grän, beide mit einem Spielraum von 2 Grän; aber in verschiedenen andern Ländern darf Gold von jedem Gehalt verarbeitet werden. Die Güte des verarbeiteten Goldes wird vom Controlwerk bestimmt, welches dem gut befundenen Golde einen Stempel aufdrückt, und das unterhaltige zerbricht, wie ich beim Silber ausführlicher sagen werde.

Man hat mehrere Methoden, das verarbeitete Gold zu probiren und zu reinigen. Ich werde sie kurz berühren.

Das Gold wird zuerst auf einem Probirstein mittelst sogenannter Probirnadeln geprüft. Der Probirstein ist eine schwarze, geschliffene Kieselschieferart. Die Nadeln sind kleine aus Gold gemachte Streifen von verschiedener Legirung, für jeden halben Karat, wenigstens von 15 bis $23\frac{1}{3}$, und mit 5 verschiedenen Zumischungen, als: mit reinem Silber, mit reinem Kupfer, mit einer Mischung von $\frac{2}{3}$ Silber und $\frac{1}{3}$ Kupfer, mit einer Mischung von gleichen Theilen Silber und Kupfer, und mit einer Mischnng von $\frac{1}{3}$ Silber und $\frac{2}{3}$ Kupfer. Auf dem Probirstein macht man durch Streichen mit dem zu prüfenden Golde einen metallischen Strich, und neben demselben macht man dergleichen Striche mit der Probirnadel, deren Farbe derjenigen der Probe am meisten ähnelt. Die Probe hat dann die nämliche Mischung mit derjenigen Nadel, deren metallische Abfärbung mit der der Probe am besten übereinstimmt. Wenn nun dadurch die Feinheit des Goldes ungefähr bekannt ist, wird es in dünne Platten ausgehämmert und auf einer Kapelle mit $3\frac{1}{2}$ mal so viel reinem Silber als das reine Gold beträgt, und mit 3 bis 4 mal

so viel Blei, als diese Masse wiegt, zusammengeschmolzen, und dieses letztere hernach auf einer Kapelle in einem Probirofen abgetrieben *). Das Gold und das Silber bleiben dann zurück, und das Kupfer oxydirt sich zugleich mit dem Blei und wird in die Kapelle eingesogen. Das Gold wird darauf durch eine Operation, die man Quartirung nennt, vom Silber abgeschieden, weil das Gold ungefähr ¼ des Gewichts der Mischung ausmachen muss, wenn sie recht gelingen soll. Das Goldgemische wird in dünne Bleche ausgeschmiedet, welche zusammengerollt und nach dem Zusammenrollen geglüht werden. Sie werden darauf gewogen und in eine sehr verdünnte, von salpetriger Säure freie, reine Salpetersäure eingelegt, die man gelinde erwärmt. Sie löst dann das Silber auf, und das Gold bleibt unaufgelöst. Nachdem die Säure gesättigt ist, wird eine stärkere, aber auch von Chlorwasserstoffsäure freie Salpetersäure klar aufgegossen, womit sie zuletzt gekocht wird, um alles Silber abzuscheiden. Die Proportion dieses letzteren ist so abgemessen, dass das Gold die Form der Rolle behält, wodurch es dann besser gewaschen und gewogen werden kann, als wenn es zum Pulver zerfällt, da man alsdann sich eines Filtrums bedienen müsste, welches die Sicherheit der Probe vermindern würde. Das Gold wird so lange mit destillirtem Wasser gekocht, als dieses die Eigenschaft bekommt, von einer Kochsalzauflösung getrübt zu werden; es wird darauf vorsichtig herausgenommen und geglüht. Nachdem man bei der Cupellirung aus dem erlittenen Verlust der Masse den Kupfergehalt gefunden, und nun das Gewicht des Goldes erhalten hat, wird der Silbergehalt durch das Fehlende bestimmt. Bei dieser Operation muss man berücksichtigen, dass Gold aufgelöst wird, wenn die Säure Chlorwasserstoffsäure oder salpetrige Säure enthält; im letzteren Falle wird zwar das Gold unbedeutend aufgelöst, aber doch hinreichend genug, um bei der Probe ein unrichtiges Resultat zu geben. Dieselbe Operation, Gold von Silber oder Kupfer abzuscheiden, kann auch im Grossen gemacht werden, aber sie giebt kein völlig reines Gold, sondern sie geht höchstens zu 23 Karat und 10 Grän. Diese Operation wird Scheiden genannt, woher das Scheide-

*) Von dieser Operation ausführlicher beim Silber.

wasser seinen Namen erhalten hat. Die Kosten der Scheidung werden jedoch nicht ersetzt, wenn der Goldgehalt so geringe ist, dass er nicht mehr als höchstens einen Grän ausmacht.

Man hat noch andere Methoden, um Gold im Grossen zu reinigen.

a. *Cementirung.* Diese geschieht auf die Art, dass ausgeplattetes Gold in einem Tiegel mit einem pulverförmigen Gemenge von 4 Th. Ziegelmehl, 1 Th. stark gebranntem Vitriol und 1 Th. Kochsalz umgeben, und damit 16 oder 18 Stunden geglüht wird. Die Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure, die bei dieser Gelegenheit gebildet werden, greifen die mit dem Golde verbundenen Metalle an, und das Ziegelmehl hindert die Schmelzung der Masse. War die erste Cementirung nicht hinreichend, das Gold zu reinigen, so wird sie wiederholt, aber man nimmt dann, statt Kochsalz, Salpeter. Man bedient sich auch dieser Operation, um die Oberfläche unterhaltiger Goldarbeiten feiner zu machen; diese wird nachher polirt. Diese Cementirung thut hier denselben Dienst, wie das Weisssieden des Silbers. Man kann diess bei der Probe leicht daraus erkennen, dass der Strich auf dem Probirstein 24karatiges Gold anzeigt; denn man hat dann immer Ursache, eine solche Cementirung zu argwöhnen. Schneidet man ein solches cementirtes Goldstück mit einer Scheere entzwei, so ist die durch den Schnitt entblösste Fläche ebenfalls fein, weil das reine Gold von der Oberfläche der Scheere folgt. Man muss also nur zur Hälfte schneiden, das übrige zerbrechen, und die Bruchfläche auf den Probirstein streichen *).

b. *Schmelzung mit Schwefelantimon.* Man schmilzt zuerst zwei Theile Schwefelantimon in einem Tiegel, den man mit Borax vorher glasirt hat, welcher in Pulverform auf die nassgemachte innere Seite des Tiegels gestreut und darauf

*) Ein solches Beispiel von der Dehnbarkeit des Goldes fiel in der Münze zu Paris vor. Man fand einige in Umlauf gekommene Louisd'ore ungewöhnlich schwer, und man hatte den Argwohn, dass sie mit Platin verfälscht wären. Man schnitt sie entzwei, aber man konnte nichts anderes als Gold sehen; als sie aber abgebrochen oder aufgelöst wurden, fand man, dass sie aus Platin gemacht waren, mit einem Häutchen von Gold überzogen und geprägt.

geschmolzen ist, und legt 1 Theil Gold ein, welches nicht unter 16karatig sein darf. Der Schwefel verbindet sich dann mit den im Golde befindlichen fremden Metallen, und das Antimon geht mit dem Golde eine Verbindung ein. Die überstehende Schlacke muss nicht weggenommen werden, denn sie enthält noch Gold; man giesst daher das Gold mit dem Antimon aus, und legt die Schlacke mit einer neuen Menge Schwefelantimon wieder in den Tiegel ein, wobei mehr antimonhaltiges Gold erhalten wird, und die dabei rückständige Schlacke kann noch mit 2 Th. Schwefelantimon umgegossen werden. Die gesammelten Könige von Gold und Antimon werden noch einmal mit 2 Th. Schwefelantimon umgeschmolzen, und der dabei erhaltene König wird durch Schmelzung in offenen Gefässen zersetzt, wobei das Antimon verdampft, welches man durch gelindes Anblasen mit einem Handblasebalg unterstützt, bis dass das Gold klar steht, oder es wird auch in einem geräumigen Tiegel mit 3mal so viel Salpeter geschmolzen, wovon das Antimon oxydirt wird und das Gold metallisch zurückbleibt. War das zur Reinigung bestimmte Gold weniger als 16karatig, so muss man in der ersten Schmelzung mit Schwefelantimon Schwefel zusetzen.

c) *Schmelzung mit Bleioxyd und Schwefel*, worauf man Kohlenpulver zusetzt, wodurch man bleihaltiges Gold erhält, welches cupellirt wird.

d) Man cementirt in dünnen Blättern ausgewalztes Gold mit Mangansuperoxyd bei der Schmelzhitze des Goldes, worauf die Masse mit dem dreifachen Volumen pulverisirten Glases geschmolzen wird.

Der ökonomische Nutzen des Goldes ist allgemein bekannt. Es wird ausserdem, seines hohen Preises und seiner schönen Farbe wegen, zu verschiedenen Gegenständen des Luxus angewendet. Man hat in den letzteren Zeiten versucht, verschiedene Goldpräparate in der Medicin gegen syphilitische Krankheiten statt des Quecksilbers anzuwenden, für welches letztere man, wegen der schädlichen Wirkungen, die ein langer Gebrauch davon verursacht, schon lange ein Surrogat zu erhalten gewünscht hat. Dieser Versuch ist von einer allgemeinen Erfahrung weder bestätigt noch widerlegt. Es ist bemerkenswerth, dass dabei der Gebrauch des Goldes weniger kostbar, als der des Quecksilbers ausfällt,

was in der kleinen Dosis, die man von ersterem giebt, seinen Grund hat.

2. Osmium.

Das Osmium ist 1803 von Smithson Tennant entdeckt worden. Es kommt in den Platinerzen vor. Unter denselben findet man, in grösserer oder geringerer Anzahl eingemengt, besondere, von den Platinkörnern unterschiedene Metallkörner, von weisser Farbe, grosser Härte, zuweilen rundlich und uneben, nicht selten aber auch von blättrig krystallinischem Gefüge. Sie sind eine Legirung von Osmium mit Iridium. Ausgezeichnet durch ihre Grösse, ihr grossblättriges Gefüge und ihren Glanz, finden sie sich in dem Ural'schen Platinsande. Auch das Platinerz selbst enthält eine kleine Menge Osmium-Iridium wie eingeschmolzen, welches bei Auflösung des Erzes in sehr feinen, glänzenden Flittern ungelöst zurückbleibt.

Um aus diesen Körnern das Osmium darzustellen, müssen sie zuförderst sehr fein gepulvert werden; diess ist sehr schwer, denn mit einer grossen Härte verbinden sie die Zähigkeit eines Metalles. Zuerst zerkleinert man sie mit einem stählernen Hammer auf einer starken Stahlplatte, wobei sie zuweilen in letztere eingeschlagen werden; alsdann zerreibt man sie zum feinsten Pulver, was, im Vergleich zu der Schwierigkeit beim anfänglichen Zerkleinern, ziemlich leicht geht. Bei dieser Pulverisirung aber werden sie mit viel Eisen verunreinigt, welches man durch mehrstündige Digestion des Pulvers mit Chlorwasserstoffsäure wieder entfernen muss. Nach dem Trocknen vermischt man dasselbe innig mit höchstens dem gleichen Gewichte salpetersauren Kali's, schüttet das Gemenge in eine kleine Porzellanretorte, und fügt an den Hals derselben eine tubulirte, mit einer Gasleitungsröhre versehene Vorlage, (S. Fig. 14 Taf. II. B. I.) Die Retorte wird nun erhitzt, anfänglich gelinde, darauf allmälig stärker bis zum Weissglühen und bis sich kein Gas mehr entwickelt. Das sich entwickelnde Gas wird in kaustisches Ammoniak geleitet. Bei dieser Operation zersetzen die Metalle das salpetersaure Kali, indem sie sich auf Kosten der Salpetersäure oxydiren und alsdann mit dem Kali verbinden. Das entwickelte Stickoxydgas führt einen Antheil eines

flüchtigen Oxyds vom Osmium, die Osmiumsäure, mit sich, welches vom Ammoniak absorbirt wird und ihm eine gelbliche Farbe ertheilt. Ein anderer Theil dieses Oxyds setzt sich in Gestalt einer krystallinischen Masse in der Vorlage ab. Bei dieser Operation kann es geschehen, dass die Masse aus der Retorte in die Vorlage übersteigt. Dieser Uebelstand findet statt, wenn man entweder zu viel Salpeter angewendet hat, so dass er beim Schmelzen eine horizontale Oberfläche bildet und in Folge der Gasentwickelung bald in's Schäumen geräth und übersteigt, oder wenn in das Gemenge zufällig andere brennbare Körper gekommen sind, welche eine rasche Verbrennung, und dadurch ein gewaltsames Ueberkochen der Masse verursachen. Es ist aber leicht, diese beiden Ursachen eines Missglückens der Operation zu verhüten.

Nachdem alle Gasentwickelung aufgehört hat, nimmt man das Gefäss mit Ammoniak weg und lässt den Apparat erkalten. In die Vorlage schüttet man Ammoniak, um daraus das flüchtige Osmiumoxyd aufzulösen. Die Masse in der Retorte wird in Wasser aufgelöst; die Auflösung ist dunkelbraun und enthält eine Verbindung von Kali mit den beiden Metalloxyden. Sie darf nicht filtrirt werden, weil sie vom Papier grossentheils zersetzt wird. Man giesst sie in eine Retorte und fügt einen Ueberschuss von Salpetersäure oder von Chlorwasserstoffsäure hinzu; nachdem man eine Vorlage angelegt hat, destillirt man bei sehr gelinder Wärme den grössten Theil der Flüssigkeit über; man erhält eine farblose, sehr stark und unangenehm riechende Flüssigkeit, welche eine Auflösung von Osmiumsäure in Wasser ist. — Auf den Rückstand in der Retorte werden wir beim Iridium zurückkommen.

Um aus dem flüchtigen Osmiumoxyd oder der Osmiumsäure das Osmium darzustellen, kann man zweierlei Methoden befolgen: 1) Man sättigt die Osmiumsäure mit einem Ueberschuss von Ammoniak, und erwärmt diese Flüssigkeit in einem nicht genau schliessenden Gefässe mehrere Stunden lang bei einer Temperatur von 40 bis 60°. Ihre anfangs hellgelbe Farbe wird immer dunkler, und zuletzt schwarzbraun, undurchsichtig. Man giesst sie nun aus, dunstet das überschüssige Ammoniak ab, und bringt das dunkelbraune

Oxyd, welches sich niedergeschlagen hat, auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Osmium und Ammoniak zersetzen sich hierbei nämlich gegenseitig, es entwickelt sich Stickgas unter gelindem Aufbrausen, und es bildet sich eine Auflösung von Osmiumsesquioxydul in Ammoniak, aus welcher sich beim Abdampfen der grösste Theil des ersteren niederschlägt. Ein Theil bleibt aufgelöst, wenn die Auflösung Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure enthält, in welchem Falle die abfiltrirte Flüssigkeit braun oder gelb ist. Um daraus das Oxyd abzuscheiden, versetzt man sie mit kaustischem Kali oder Natron und verdampft sie von Neuem, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. Das abgeschiedene Oxyd enthält Ammoniak; man löst es in der Wärme in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, versetzt die Auflösung mit ein wenig Salmiak, verdunstet zur Trockene und bringt den Salzrückstand in eine Retorte, worin man ihn langsam bis zum Glühen erhitzt und so lange bei dieser Temperatur erhält, als sich noch Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Ammoniak des Salmiaks zersetzt das Osmiumsesquichlorür, es entwickelt sich Stickgas und Chlorwasserstoffsäure, es sublimirt sich Salmiak, und das Osmium bleibt in Gestalt einer zusammenhängenden, porösen Masse von bläulich grauem Metallglanz zurück.

2. Man löst die Osmiumsäure in Wasser auf, vermischt die Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure und setzt Quecksilber hinzu, womit man die Flüssigkeit in einem wohl verschlossenen Gefässe bei $+ 40^0$ digeriren lässt. Das Quecksilber reducirt das Osmium, es bildet sich Quecksilberchlorür und ein pulverförmiges Osmium-Amalgam, wovon sich eine geringe Menge in dem überschüssigen Quecksilber auflöst. Die Flüssigkeit nimmt allmälig eine schwach bräunliche Farbe an, welche von der Gegenwart eines Osmiumchlorürs herrührt, welches erst nach mehrtägig fortgesetzter Digestion mit Quecksilber vollständig zersetzt wird*). Man trennt das Quecksilber nebst dem gebildeten Niederschlag von der Flüssigkeit, und wäscht das Gemenge aus; nach dem Trocknen erhitzt man es in einer Retorte, bis alles Quecksilber und

*) Die beste Art, aus dieser gefärbten Flüssigkeit das Osmium abzuscheiden, ist die, dass man sie mit Ammoniak vermischt, das Gemische zur Trockene verdunstet, und das Ammoniaksalz, wie eben erwähnt wurde, in einer Retorte erhitzt.

Quecksilberchlorür abdestillirt ist; das Osmium bleibt in Gestalt eines schwarzen, durchaus nicht metallisch aussehenden Pulvers zurück.

Das Osmium in einigermaassen dichtem Zustand und von stärkerem Metallglanze zu erhalten, ist ziemlich schwierig. Indessen lassen sich auf folgende Art kleinere Mengen dieses Metalles zu einer ganzen Masse vereinigen. Man erwärmt die flüchtige Osmiumsäure gelinde in einem Strom von Wasserstoffgas, so dass sie sich mit dem Gase verflüchtigt, und leitet das Gasgemenge weiter durch einen bis zum Rothglühen erhitzten Theil der Glasröhre. Es bildet sich Wasser, und das Osmium setzt sich nach und nach als eine zusammenhängende Masse in und an dem glühenden Theil der Röhre ab. Es besitzt eine weissliche Farbe, ähnlich der des Platins, jedoch von geringerem Glanze, und mit einem Stich in's Blaulich-graue. In dünnen Blättchen ist es ein wenig elastisch-biegsam. Es ist sehr leicht zu pulvern. Sein spec. Gewicht ist ungefähr 10. Bei gewöhnlichen Feuersgraden ist es weder schmelzbar noch flüchtig, so lange es vorm Zutritt der Luft geschützt ist.

Das Osmium, so wie es durch Reduction mit Quecksilber erhalten wird, ist sehr brennbar. An einem Punkte angezündet, fährt es zu verglimmen fort und verschwindet vollständig unter Verbreitung des heftigen Geruchs der Osmiumsäure. In dichterem Zustande, so wie es nach starkem Glühen erhalten wird, hört es zu verbrennen auf, sobald man es aus dem Feuer nimmt. Erhitzt man ein wenig Osmium auf dem Rande eines Platinblechs in dem äusseren Saume einer Weingeistflamme, so wird dieselbe oberhalb der Probe leuchtend, wie die von ölbildendem Gas. Diese Erscheinung beruht auf der Reduction der Osmiumsäure in der Flamme, in Folge deren sich zugleich Osmium und Kohle ausscheiden und in der Flamme glühen.*) Diess bietet ein leichtes Entdeckungsmittel für die Gegenwart des Osmiums in den das Platin begleitenden Metallen dar.

Das nicht stark geglühte Osmium löst sich mit Hülfe von Wärme in Salpetersäure auf, unter Bildung von Osmium-

*) Chlor, Brom und Jod zeigen, aus ähnlichem Grunde, eine ähnliche Erscheinung.

säure, welche mit dem Wasser der Säure überdestillirt. Auch Königswasser bildet Osmiumsäure. Nach dem Glühen ist das Osmium nicht mehr auf nassem Wege löslich, in welcher Hinsicht es sich wie Kiesel und Titan verhält. In Chlorgas erhitzt, vereinigt es sich damit und bildet eine feste flüchtige Verbindung, die bei geringerem Chlorgehalt grün, und bei grösserem roth ist. Diese Verbindungen werde ich bei den Osmiumsalzen beschreiben.

Das Gewicht von 1 Atom Osmium, Os, wird zu 1244,487, und das vom Doppelatom, $\overline{\mathrm{Os}}$, zu 2488,973 angenommen.

Oxydationsstufen des Osmiums. Das Osmium hat nicht weniger als 5 Oxydationsstufen; vier davon sind mit Bestimmtheit nachgewiesen; die fünfte, zwischen der dritten und letzten liegende, ist aller Wahrscheinlichkeit nach vorhanden. Von diesen Oxydationsstufen kann nur die höchste, nämlich das flüchtige Oxyd oder die Osmiumsäure, unmittelbar hervorgebracht werden. Die anderen entstehen durch Zersetzung der entsprechenden Chlorüre mittelst eines Alkali's.

1. Osmiumoxydul. Man erhält es, indem man kaustisches Kali in eine Auflösung von Kalium-Osmiumchlorür giesst. (Die Bereitung dieses Doppelsalzes siehe bei den Salzen.) Die Flüssigkeit trübt sich nicht sogleich, allein nach einigen Stunden hat sich daraus ein dunkelgrünes, fast schwarzes Pulver abgesetzt, welches *Osmiumoxydul-Hydrat* ist. Das überschüssig zugesetzte Kali behält einen Antheil dieses Hydrats in der Auflösung zurück, die dadurch schmuzzig grünlich-gelb gefärbt wird. Das niedergeschlagene Osmiumoxydul-Hydrat enthält chemisch gebundenes Kali, welches durch Waschen mit Wasser nicht ausziehbar ist. Bis zum Glühen erhitzt, giebt dieses Hydrat Wasser, aber weder Sauerstoffgas noch flüchtige Osmiumsäure; in Berührung mit der Luft erhitzt, oxydirt und verflüchtigt es sich. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es, unter Reduction des Osmiums. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt; es erwärmt sich darin und bildet Wasser. Das Osmiumoxydul-Hydrat löst sich langsam, aber vollständig in Säuren auf und bildet dunkelgrüne Auflösungen. — Das Osmiumoxydul besteht aus 92,56 Th. Osmium und 7,44 Th. Sauerstoff, was 1 Atom von jedem Element ausmacht; sein Atom, $\dot{\mathrm{O}}\mathrm{s}$, wiegt 1344,487.

2. *Osmiumsesquioxydul.* Es entsteht, wenn man Osmiumsäure mit Ammoniak übersättigt, und die goldgelbe Auflösung einer Temperatur von + 40 bis 60° aussetzt. Unter Entwickelung von Stickgas färbt sich die Flüssigkeit schwarzbraun und setzt Sesquioxydul ab. Der grösste Theil desselben aber bleibt im Ammoniak aufgelöst und schlägt sich erst beim Abdampfen nieder. Das so erhaltene Oxyd ist schwarz, nach dem Trocknen braunschwarz. Es ist nicht das reine Sesquioxydul, sondern eine Verbinduug desselben mit Ammoniak und Wasser. Beim Erhitzen zersetzt es sich mit einer schwachen Detonation, unter Entwickelung von Stickgas und Wasser und Reduction des Metalles, von welchem ein grosser Theil mit dem Gase fortgerissen wird. Durch Kochen mit kaustischem Kali kann es sogar explodirend erhalten werden. In den Säuren ist es wenig löslich; die Auflösungen sind gelblich braun und werden bei einiger Sättigung mit Salz ganz schwarzbraun. Von Ameisensäure wird es nicht reducirt. Auch in den fixen kohlensauren Alkalien ist es löslich, ohne dass es sich vom Ammoniak trennen lässt. Dampft man die Auflösung ab und sättigt sie mit einer Säure, so kann das Oxyd durch kaustisches Kali niedergeschlagen werden, enthält aber nachher dennoch Ammoniak. Die Auflösung dieses Oxyds in einer Säure wird weder durch Zink noch durch Eisen gefällt. — Es enthält 89,24 proc. Osmium und 10,76 proc. Sauerstoff; das Metall ist darin mit 1½ mal so viel Sauerstoff als im vorhergehenden Oxyd verbunden. Es besteht aus 1 Doppelatom Osmium und 3 At. Sauerstoff, Ös, und sein Atom wiegt 2788,973.

3. *Osmiumoxyd.* Man bereitet sich Kalium-Osmiumchlorid, indem man ein Gemenge von pulverförmigem Osmium mit Chlorkalium in Chlorgas erhitzt. Das gebildete Doppelsalz wird in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt. Das Gemische trübt sich nicht sogleich, sondern setzt erst nach und nach das Osmiumoxyd ab. Beim Erhitzen schlägt es sich sogleich nieder. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Alkali behält einen Theil des Oxyds aufgelöst, wodurch sich die Flüssigkeit sehr dunkelbraun färbt; beim Kochen schlägt sich fast alles Oxyd nieder. Der Niederschlag erscheint anfangs braun, nachdem er sich aber angesammelt hat, ist er schwarz. Er enthält chemisch gebun-

denes Alkali, welches sich, ohne dass sich zugleich das Oxyd auflöst, mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausziehen lässt. Auf trockenem Wege erhält man dieses Oxyd, wenn man das gepulverte Doppelchlorür innig mit kohlensaurem Natron vermischt und in einer Retorte erhitzt. Es sublimirt sich dabei ein wenig Osmiumsäure, auf Kosten der Luft im Apparat gebildet, der grössere Theil des abgeschiedenen Oxyds aber bleibt unverändert; die Salze zieht man mit Wasser, und den Alkaligehalt des Oxyds mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das gut ausgewaschene Oxyd ist ein schwarzes Pulver, und kann, vorm Zutritt der Luft geschützt, bis zum Rothglühen erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; aber beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich höher und verflüchtigt sich. Durch Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe von Wärme reducirt. Mit brennbaren Körpern erhitzt, detonirt es. In Säuren ist es unlöslich; indessen ist es doch, im Augenblicke seiner Entstehung, eine mit Säuren verbindbare Sauerstoffbase. — Das Osmium ist in diesem Oxyd mit doppelt so viel Sauerstoff als in dem Oxydul verbunden; es besteht aus 1 Atom Metall und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{O}s$, sein Atom wiegt 1444,487, und es enthält 86,15 proc. Osmium und 13,85 Sauerstoff.

4. *Osmiumsäure* oder *flüchtiges Osmiumoxyd.* Es bildet sich bei der Verbrennung des Osmiums, oder bei seiner Oxydation durch Salpetersäure. Die beste Art, dasselbe rein und in fester Gestalt zu erhalten, besteht darin, dass man an eine Glasröhre zwei Kugeln nebeneinander ausbläst, in die eine derselben metallisches Osmium legt und über dasselbe langsam einen Strom von Sauerstoffgas leitet, während man die Kugel vermittelst einer Weingeistlampe erhitzt. Das Osmium oxydirt sich zu flüchtigem Oxyd, welches sich in der zweiten Kugel, die man abgekühlt hat, in Krystallen absetzt. Das überschüssige Sauerstoffgas leitet man zur Absorption der mit fortgerissenen Osmiumsäure entweder durch eine kleine Röhre, worin ein wenig befeuchtetes Kalihydrat enthalten ist, oder in kaustisches Ammoniak. Auch erhält man die Osmiumsäure in fester Gestalt durch Schmelzen von Osmium oder von Osmium-Iridium mit Salpeter; in diesem Falle aber bleibt ein grosser Theil mit dem Kali des Salpe-

ters verbunden. Das Osmium-Iridium giebt beim Glühen in Sauerstoffgas nur Spuren von Osmiumsäure.

In diesem Zustande ist die Osmiumsäure farblos und durchsichtig. Sie setzt sich in langen, regelmässigen Prismen an, deren Form noch nicht bestimmt ist. Sie besitzt einen äusserst heftigen, durchdringenden Geruch, der an den des Chlors oder Chlorschwefels erinnert; ihr Dampf greift in hohem Grade die Geruchs- und Athmungs-Organe an, und verursacht, selbst schon in sehr geringer Menge, ein brennendes Gefühl auf den Augen. Ihr Geschmack ist scharf, brennend, keineswegs sauer. Bei der Temperatur der Hand ist sie weich wie Wachs; bei höherer Temperatur, aber weit unter + 100°, schmilzt sie zu einem wasserklaren Liquidum, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei wenig mehr verstärkter Wärme geräth sie in's Kochen und sublimirt sich in langen, durchsichtigen Nadeln. Von Wasser wird sie langsam, aber in bedeutender Menge aufgelöst. Man kann sie in Wasser schmelzen, ohne dass sie deshalb rascher aufgelöst wird. Die Auflösung hat den Geruch und Geschmack der Osmiumsäure, röthet aber nicht das Lackmuspapier. Auch in Aether und Alkohol ist sie löslich; diese Auflösungen sind farblos, und zersetzen sich nach einigen Stunden unter Absetzung von reducirtem Osmium. Verdünnt man die Alkohol-Auflösung mit Wasser, oder giesst Aether in die Auflösung in Wasser, so wird die Osmiumsäure nicht reducirt. Viele organische Substanzen, namentlich Fett und Extractivstoffe, reduciren die in diesen Flüssigkeiten aufgelöste Osmiumsäure ziemlich schnell. Dagegen wird sie ohne Hülfe von Wärme nicht von Wasserstoffgas reducirt, wie es mit den niedrigeren Oxydationsstufen der Fall ist. Ich habe schon oben angegeben, wie man vermittelst Wasserstoffgas das Osmium aus der Osmiumsäure reduciren kann. Auf glühenden Kohlen wird sie mit Detonation reducirt. Quecksilber und alle Metalle, welche dasselbe an Verwandtschaft übertreffen, reduciren auf nassem Wege die Osmiumsäure. Mit einer anderen Säure vermischt, schlagen die Metalle reines Osmium daraus nieder; aber aus einer Auflösung von blosser Osmiumsäure fällen sie ein Gemenge von Osmium und osmiumsaurem Metalloxyd.

Die Osmiumsäure verbindet sich nicht mit den Säuren;

sie bildet im Gegentheil mit den Basen eigenthümliche osmiumsaure Salze. Indessen ist ihre Verwandtschaft zu den Basen im Allgemeinen nur sehr schwach; sie treibt nicht auf nassem Wege die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen aus, und durch Hitze wird sie aus ihren Verbindungen mit den meisten Basen ausgetrieben. Nur die feuerbeständigen Alkalien halten in der Glühhitze eine beträchtliche Menge Osmiumsäure zurück; aber schon durch Wasser wird ein Theil davon in Freiheit gesetzt, und lässt sich mit dem Wasser abdestilliren. Im aufgelösten Zustande sind die osmiumsauren Salze gelb, im festen Zustande orangegelb. Lässt man Osmiumsäuregas von Kalihydrat absorbiren, so erhält man eine dunkelrothe Salzmasse, die sich mit goldgelber Farbe in Wasser löst. Wenn man feste Osmiumsäure in kaustischem Ammoniak auflöst, so scheint sie zu schmelzen, und man sieht gelbe Tropfen davon abfliessen, die zu einer orangegelben Salzmasse erstarren. An der Luft verbreitet dieses Salz einen starken Geruch nach Osmiumsäure, und in Wasser löst es sich mit goldgelber Farbe auf; seiner Zersetzung bei $+40^0$ bis 60^0 habe ich schon oben erwähnt. Fügt man kaustisches Kali zu einer Auflösung von Osmiumsäure, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und verliert ihren Geruch; bei Zumischung einer Säure verschwindet die Farbe und der Geruch kommt wieder.

Die Osmiumsäure enthält 75,672 proc. Osmium und 24,328 proc. Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit 4mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Sie besteht aus 1 Atom Osmium und 4 At. Sauerstoff, $\ddot{\ddot{O}}s$, ihr Atom wiegt 1644,487.

In den nun beschriebenen Oxydationsstufen des Osmiums verhalten sich die Sauerstoffmultipla wie 1, $1\frac{1}{2}$, 2 und 4. Das noch fehlende Multiplum 3 existirt wahrscheinlich ebenfalls. In der That besitzt das Osmium ein dieser Oxydationsstufe entsprechendes Chlorür, welches aber bis jetzt nur in Gestalt eines Doppelsalzes mit Chlorammonium dargestellt ist, aus welchem sich das Oxyd nicht abscheiden lässt, weil das bei Zusatz von Alkali frei werdende Ammoniak das Oxyd sogleich zu Osmiumsesquioxydul reducirt.

Blaues Osmiumoxyd. Das Osmium hat ein blaues Oxyd, welches nicht eine eigenthümliche Oxydationsstufe ausmacht,

sondern, wie die blauen Oxyde von Wolfram und Molybdän, aus der Vereinigung zweier Oxydationsstufen zu entstehen scheint. Schon Tennant, welcher nur die Osmiumsäure kannte, hatte gefunden, dass ihre Auflösung beim Vermischen mit Gallusinfusion nach einiger Zeit eine tief blaue Farbe annehme. In grösserer Menge und sicherer erhält man das blaue Oxyd, wenn man eine wässrige Auflösung von Osmiumsäure mit schwefliger Säure versetzt. Nach einigen Augenblicken wird sie gelb, und darauf bekommt sie eine braune und endlich eine tief blaue Farbe, von derselben Reinheit wie eine Auflösung von Indigo in Schwefelsäure. Die Osmiumsäure ist alsdann vollständig zersetzt, und man kann die Auflösung verdunsten, ohne Verlust zu erleiden. Dabei entweicht zuerst die überschüssige schweflige Säure, und darauf trocknet die blaue Verbindung zu einer gesprungenen, aber noch weichen, nicht krystallinischen Masse ein. Nach dem vollständigen Austrocknen entzieht Wasser dem Rückstande viel Schwefelsäure, die durch etwas Oxyd blau gefärbt ist; der grösste Theil desselben aber bleibt, ohne sich aufzulösen, zurück, und kann ausgewaschen werden. Es zeigt jedoch das Eigenthümliche, dass wenn man es, nachdem es ausgewaschen ist, noch feucht einige Zeit der Luft aussetzt, Wasser von Neuem ein wenig von der blauen Verbindung auszieht. Die Masse bildet im feuchten Zustande elastische Schuppen, die beim Austrocknen stark zusammenschrumpfen und die glänzende Kupferfarbe des sublimirten Indigo's annehmen. Vor dem Eintrocknen kann die blaue Verbindung mit kohlensauren oder mit kaustischen Alkalien vermischt werden, ohne dass sie gefällt wird; aber nach der Einwirkung der Alkalien wird sie grossentheils von Chlorwasserstoffsäure gefällt. Der in der Säure aufgelöst bleibende Antheil hat die braune Farbe des Osmiumsesquichlorürs. Unterwirft man die blaue Verbindung, nach dem Auswaschen und Trocknen, der Destillation, so giebt sie zuerst Wasser, alsdann ein wenig Osmiumsäure, und zuletzt ein reichliches blaues Sublimat; in der Retorte bleibt metallisch glänzendes Osmium mit der Form der eingelegten Stücke zurück. Das blaue Sublimat enthält viel Schwefelsäure. Ein ähnliches Sublimat bildet sich stets, wenn man schwefelhaltiges Osmium in Sauerstoffgas erhitzt. Erhitzt man das mit schwefliger Säure bereitete, trockne blaue

Oxyd

Oxyd in Wasserstoffgas, so giebt es Wasser, wasserhaltige Schwefelsäure, Schwefelwasserstoffgas und schwefelhaltiges Osmium. Aus der sauren blauen Auflösung kann das Osmium durch Zink oder Eisen gefällt werden; der Niederschlag enthält aber Schwefel, und ein Theil des Osmiums bleibt hartnäckig in der Auflösung zurück.

Schwefelosmium. Der Schwefel hat zum Osmium eine grosse Verwandtschaft. Destillirt man ein Gemenge von Osmium und Schwefel, so verflüchtigt sich lezterer und erst zuletzt entzündet sich das Osmium in dem Schwefelgase und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu Schwefelosmium. Erhitzt man dieses in einem Strome von Wasserstoffgas, so bekommt letzteres den Geruch von Schwefelwasserstoffgas; allein es ist sehr schwierig und erfordert mehrere Stunden, um auf diese Weise dem Osmium allen Schwefel zu entziehen. Das Osmium scheint eben so viele Schwefelungsstufen zu haben, als es Oxydationsstufen hat. Alle seine, den vier ersten Oxydationsstufen entsprechenden Chlorverbindungen werden durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und bilden Schwefelverbindungen, die unter einander sehr ähnlich sind. Sie haben eine dunkelgelblich-braune Farbe und sind in Wasser etwas löslich, welches sie dunkelgelb färben. Das Osmium kann folglich nicht vollständig durch Schwefelwasserstoffgas aus seinen Chlorüren gefällt werden. Bisweilen hat die Flüssigkeit, worin sich nach einer solchen Fällung das Schwefelosmium abgesetzt hat, eine schöne rothe Farbe. Diese ist dem Osmiumsesquichlorid eigenthümlich, welches Salz durch das Schwefelwasserstoffgas nur sehr schwierig zersetzt wird; indem man aber die Flüssigkeit mit Gas sättigt, und in einer wohl verschlossenen Flasche 24 Stunden lang einer Temperatur von +50 bis 70° aussetzt, so wird auch das Sesquichlorid zersetzt und es scheidet sich Osmiumtrisulfuret ab. Das Sulfuret, Sesquisulfuret, Bisulfuret und Trisulfuret des Osmiums scheinen alle Schwefelbasen zu sein. Von verdünnter Salpetersäure werden sie aufgelöst und in die entsprechenden schwefelsauren Salze verwandelt; concentrirte Salpetersäure verwandelt sie, besonders mit Hülfe der Wärme, in Osmiumsäure und in zweifach schwefelsaures Osmiumoxyd.

Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung

von Osmiumsäure, so nimmt die Flüssigkeit bald eine schwarzbraune Farbe an und klärt sich nicht eher, als bis man eine Säure hinzugiesst. Alsdann schlägt sich das Osmiumsulfid vollständig nieder und die Flüssigkeit wird ganz farblos. Im trockenen Zustande ist das Osmiumsulfid schwarz. In einem Destillationsgefässe einer starken Hitze ausgesetzt, giebt es zuerst Schwefel ab; alsdann entsteht bei einer gewissen Temperatur, unter gelindem Verknistern, eine lebhafte Feuererscheinung, und das Sulfid verwandelt sich in eine graue, metallisch glänzende Masse. Wenn diese Erscheinung im leeren Raume stattfindet, so verändert sich der Stand des Barometers nicht, zum Beweise, dass sich dabei kein Gas entwickelt. Das auf diese Art erhaltene, metallglänzende Schwefelosmium hat nicht ganz die Hälfte des Schwefels, den es als Sulfid enthielt, verloren; es enthält noch 28,78 proc., und scheint eine Verbindung von Osmiumsulfid mit Osmiumsulfuret in einer solchen Proportion zu sein, dass darin die beiden Schwefelungsstufen gleich viel Osmium enthalten. — Das Osmiumsulfid löst sich in kalter verdünnter Salpetersäure auf, unter Bildung von zweifach schwefelsaurem Osmiumoxyd; destillirt man die Salpetersäure davon ab, so bildet sich zugleich ein wenig Osmiumsäure und das schwefelsaure Salz bleibt in der Retorte zurück. Das Osmiumsulfid wird weder von den kohlensauren oder kaustischen Alkalien, noch von den alkalischen Sulfhydraten aufgelöst. Es ist noch nicht untersucht, ob es sich auf trocknem Wege mit den Schwefelbasen zu Sulfosmiaten verbinden lässt. Es enthält 60,727 proc. Osmium und 39,278 proc. Schwefel; es besteht aus 1 Atom Metall und 4 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Os}}$, und sein Atom wiegt 2049,147. Die Schwefelverbindung, in die es durch Glühen in verschlossenen Gefässen verwandelt wird, ist entweder $\overset{\prime}{\mathrm{Os}} + \overset{\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Os}}$, oder, was eben so wahrscheinlich wäre, eine eigene Verbindung von 2 At. Metall und 5 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{\mathrm{Ɵs}}$.

Phosphorosmium. Erhitzt man Osmium bis zum anfangenden Rothglühen in Phosphorgas, so vereinigen sich beide Körper unter Feuererscheinung. Die stark geglühte Verbindung ist weiss und metallisch glänzend; war sie nicht bis zum Rothglühen erhitzt, so ist sie schwarz, nimmt aber beim Reiben grauen Metallglanz an. An der Luft entzündet sie sich bisweilen von selbst und verbrennt ohne Flamme und

ohne Geruch nach Osmiumsäure zu phosphorsaurem Osmiumoxydul. Kalte Salpetersäure löst einen Theil dieses Salzes mit grüner Farbe auf; in der Wärme bildet sich Osmiumsäure.

Osmium-Legirungen. Sie sind wenig bekannt; man weiss, dass sich das Osmium durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lässt, und dass diese bei einer geringen Proportion von Osmium ihre Geschmeidigkeit nicht einbüssen. Diese Legirungen werden sowohl von Königswasser als von Salpetersäure aufgelöst; das Osmium wird dabei zu Osmiumsäure und destillirt über. Unter den bisher beschriebenen Metallen ist das Gold das einzige, dessen Legirung mit Osmium bekannt ist; sie ist sehr dehnbar.

3. Iridium.

Dieses Metall ist, zu gleicher Zeit mit dem Osmium, von Tennant entdeckt worden. Es kommt nicht allein mit jenem verbunden vor, sondern es macht auch einen Bestandtheil der eigentlichen Platinkörner aus. Das Platinerz von Nischne-Tagilsk im Ural ist von allen das an Iridium reichste, indem es 3 bis 5 proc. seines Gewichts enthält.

Man erhält es aus dem Osmium-Iridium, nachdem man, wie oben angegeben, die Osmiumsäure durch Destillation abgeschieden hat; allein das Verfahren ist nach den Umständen verschieden.

1. Das in kleinen rundlichen Körnern von 15,78 spec. Gewicht, nach der Auflösung mehrerer Platinerze zurückbleibende Osmium-Iridium ist mit Titaneisen und Chromeisen gemengt, die nicht vollständig entfernt werden konnten. In diesem Falle ist es am besten, die mit Salpeter geglühte Masse mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure zu destilliren und so die Osmiumsäure auszutreiben. Die hierbei erhaltene concentrirte Auflösung wird mit hinreichend viel Wasser verdünnt, um filtrirt werden zu können; nachdem sie abgelaufen, wird der Rückstand auf dem Filtrum so lange mit 60 procentigem Alkohol gewaschen, als die durchlaufende Flüssigkeit grün ist; sie enthält hauptsächlich Eisen, Chrom und Titan, so wie eine kleine Menge Iridiums aufgelöst. Letzteres kann man abscheiden, indem man den Alkohol abdampft und die alsdann mit Wasser verdünnte Flüssigkeit

längere Zeit kochen lässt, wodurch sich die Titansäure niederschlägt, worauf man die Flüssigkeit mit reinem Zink digerirt, welches das Iridium ausfällt.

Die mit Alkohol ausgewaschene Masse wird mit kochendem Wasser behandelt, welches Kalium-Iridiumchlorid auflöst. Die filtrirte Auflösung verdunstet man zur Trockene, vermischt das Salz innig mit seinem doppelten Gewichte kohlensauren Kalis, und erhitzt das Gemenge in einem Silbertiegel bis zum anfangenden Schmelzen*). Hierbei erhält man Chlorkalium und Iridiumsesquioxydul, die man durch Wasser trennt. Wenn, wie es gewöhnlich geschieht, bei dem Auswaschen das Oxyd durch das Filtrum zu gehen anfängt, so setzt man dem Waschwasser ein wenig Salmiak zu. Das so erhaltene Iridiumoxyd ist selten rein; es enthält Platin, Rhodiumoxyd, vielleicht auch Palladiumoxyd, und fast immer Osmiumoxyd. Durch Behandlung mit Königswasser zieht man das Platin aus; alsdann vermischt man das Oxyd mit seinem 4fachen Gewichte geschmolznen zweifach schwefelsauren Kali's und erhält die Masse eine Stunde lang in einem wohl bedeckten Tiegel im Fluss. Rhodium und Palladium werden von dem sauren Salze aufgelöst und ertheilen ihm eine dunkelbraune, nach dem Erkalten gelbe Farbe. Diese Operation muss man mit neuen Antheilen des Salzes wiederholen, bis dieses nicht mehr gefärbt wird. Zuletzt wäscht man das Iridiumoxyd mit kochendem Wasser aus, und reducirt es entweder für sich durch starke Hitze, oder durch Wasserstoffgas bei gelinderer Hitze.

2. Arbeitet man mit dem reinen Osmium-Iridium, dessen spec. Gewicht 18,644 ist, und welches gewöhnlich grosse, sehr glänzende Krystallblättchen bildet, so hat man die Gegenwart der eben erwähnten fremden Metalle nicht mehr zu besorgen. Nachdem man es mit Salpeter geglüht hat, versetzt man die Masse mit überschüssiger Salpetersäure und destillirt die Osmiumsäure im Wasserbade ab. Die Salpetersäure löst nur sehr wenig Iridium auf, sättigt dagegen das

*) Eines Platintiegels darf man sich hierbei nicht bedienen, weil es geschehen kann, dass vor der Zersetzung des Salzes durch das Alkali das Platin einen Theil davon in Iridium-Platinchlorür verwandelt; dieser Wirkung könnte man dadurch vorbeugen, dass man die innere Fläche des Tiegels mit Alkali bedeckte.

Kali. Man löst das salpetersaure Kali in Wasser auf, welches durch einen kleinen Gehalt von mit aufgelöstem salpetersauren Iridiumoxyd eine schöne, aber wenig intensive Purpurfarbe annimmt. Indem man die überschüssige Säure durch Verdampfen vertreibt, färbt sich die Flüssigkeit stark und wird zuletzt dunkelgrün; durch gelindes Erwärmen kann man daraus das Iridiumoxyd niederschlagen.

Das mit Salpetersäure ausgezogene und gut ausgewaschene Iridiumoxyd wird mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es entwickelt sich Chlor und die Flüssigkeit nimmt anfänglich eine grünliche Farbe an. Bei der Siedhitze wird sie allmälig braun, unter steter Entwickelung von Chlor, welches von der vom Iridiumoxyd zurückgehaltenen Salpetersäure herrührt. Man filtrirt die Auflösung ab, wäscht den Rückstand gut aus, und giesst in die Flüssigkeit Salmiak-Auflösung. Nach einiger Zeit setzt sich schwarzes Ammonium-Iridiumchlorid ab, und in der nun dunkelgrün gewordnen Flüssigkeit ist alsdann Ammonium-Iridiumchlorür enthalten, welches man durch Abdampfen zur Trockne erhält. Aus diesen beiden Doppelsalzen erhält man durch Erhitzen metallisches Iridium; in höherer Temperatur werden sie nämlich in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure, Stickgas und zurückbleibendes Iridium zersetzt.

Der Rückstand, welcher nicht von der Chlorwasserstoffsäure aufgelöst worden ist, enthält sowohl nicht zersetztes Osmium-Iridium, als Iridiumoxyd im unauflöslichen Zustand, und ausserdem ziemlich oft Kieselsäure von der Retorte, welche letztere Verunreinigung sich jedoch durch Kochen mit kohlensaurem Kali grossentheils wegnehmen lässt. Alsdann muss man ihn von Neuem mit Salpeter schmelzen und die ganze Operation nochmals wiederholen. Gewöhnlich ist es nöthig, ihn sorgfältiger zu pulvern.

Das nach diesen Methoden erhaltene Iridium ist selten frei von Osmium, welches es mit grosser Hartnäckigkeit zurückhält. Das beste Mittel, die Gegenwart dieses Metalles zu entdecken, besteht darin, dass man ein wenig metallisches Iridium auf den Rand eines Platinblechs legt und in dem äussersten Saume einer Weingeistflamme erhitzt; bei einem Osmiumgehalt wird die Flamme leuchtend, wie schon beim Osmium erwähnt ist. Führt man alsdann das Platinblech bis

in die Mitte der Flamme, so wird das Metall daselbst reducirt, und macht nachher von Neuem die Flamme leuchtend, wenn es am Rande derselben erhitzt wird, welche Erscheinung sehr viele Mal wiederholt werden kann. Um ein vollkommen osmiumfreies Iridium zu bekommen, muss man es in einen Strom von Chlorgas erhitzen. Es verbindet sich alsdann mit Chlor und bleibt als Iridiumchlorür zurück, während das Osmiumchlorür von dem überschüssigen Chlorgas weggeführt wird. Das Iridiumchlorür kann man nachher entweder bei gelinder Hitze durch Wasserstoffgas, oder, wie das Oxyd, bei sehr starker Hitze für sich reduciren.

Durch diese Methoden erhält man das Iridium in Gestalt eines grauen Metallſpulvers, völlig ähnlich dem beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibenden Platin. Es ist einer der feuerbeständigsten Körper, die es giebt. Bei der Temperatur, bei welcher Platin flüssig ist, giebt es nicht das geringste Zeichen von Schmelzung; es zieht sich nur ein wenig zusammen und wird silberweiss und glänzender. Auf feuerbeständigem Thon in der Flamme des Knallgasgebläses erhitzt, senkt er sich in den schmelzenden Thon ein, ohne weder durch das Schmelzen des letzteren, noch durch die hohe Temperatur verändert zu werden. Children, welcher das Iridium der Entladung seiner colossalen elektrischen Batterie aussetzte, bekam es zu einer weissen, sehr glänzenden, noch etwas porösen Kugel geschmolzen, deren spec. Gewicht 18,68 war. Das spec. Gewicht des durch starkes Glühen aus dem Oxyd reducirten pulverförmigen Iridiums habe ich 15,683 gefunden. Wiewohl das Iridium weder geschmolzen noch geschweisst werden kann, so ist es doch ziemlich leicht, dasselbe in zusammenhängenden Stücken zu bekommen; in dieser Absicht nimmt man das Iridiumsesquioxydul, so wie man es durch Glühen der Doppelchlorüre mit kohlensaurem Kali erhält, wäscht es zuerst mit Wasser, darauf mit Chlorwasserstoffsäure, und presst es, so lange es noch feucht ist, zwischen Löschpapier stark zusammen. Den so erhaltenen Kuchen lässt man trocknen, und reducirt ihn durch starkes Glühen. Es behält dabei seine Form und erlangt so vielen Zusammenhang, dass es sich poliren lässt. Es platt zu drükken, ist aber ganz unmöglich, und unter dem Hammer zerfällt es zu Pulver. Iridium, welches Platin enthält, kann

geschweisst werden, und besitzt einige Dehnbarkeit. Das stark geglühte Iridium, welches weiss und glänzend ist, verändert sich nicht im Feuer, und löst sich nicht in Säuren auf. Das bei gelinder Hitze in Wasserstoffgas reducirte Metall oxydirt sich langsam bei Glühhitze, und dem Königswasser, womit man es digerirt, ertheilt es eine bräunliche Farbe. Wenn es mit Platin oder einem anderen Metall verbunden ist, so löst es sich gleichzeitig mit dem anderen Metall in grosser Menge im Königswasser auf.

Das Iridium kann auch auf mehrerlei Weise auf nassem Wege reducirt werden. 1. Wird Schwefeliridium in Salpetersäure aufgelöst, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, das zurückbleibende schwefelsaure Salz in concentrirtem Alkohol aufgelöst und die Auflösung mehrere Tage lang gelinde digerirt, so schlägt sich das Iridium in seiner feinsten mechanischen Vertheilung als ein schwarzes Pulver nieder. 2. Wird Iridiumsesquichlorür mit ameisensaurem Natron vermischt, und so lange einer gelinden Digestionswärme ausgesetzt, als sich noch Kohlensäuregas entwickelt, so fällt dabei das Iridium in leichten, schwarzen Flocken nieder. Zu diesem Versuche kann man auch die Chlorid-Doppelsalze anwenden, mit denen es aber viel langsamer geht. 3. Durch Digestion von Iridiumsesquioxydul mit Ameisensäure, so lange als sich Kohlensäuregas entwickelt. In diesem Zustande bildet das Iridium ein durchaus nicht metallisch, sondern wie Lampenruss aussehendes Pulver, welches wie dieser abschwärzt, wie Kohle in seine Poren Gase condensirt, Wasserstoffgas entzündet und diese Eigenschaft besser als das aus dem Ammonium-Doppelchlorid reducirte behält, und endlich, welches sich mit gleicher Leichtigkeit wie fein zertheiltes Platin in Königswasser auflöst.

Es giebt hauptsächlich zwei Methoden, das Iridium wieder löslich zu machen. Die erstere besteht darin, dass man es mit Kalihydrat oder Salpeter, oder mit einem Gemenge von beiden glüht; man erhält hierdurch eine Verbindung von Kali mit Iridiumsesquioxydul, welches letztere in diesem Zustande auf nassem Wege in Säuren löslich ist. Die zweite Methode besteht darin, dass man das Metall in fein gepulvertem Zustande innig mit seinem gleichen Gewicht Chlorkalium oder Chlornatrium vermischt und das Gemenge in

einem Strom von Chlorgas gelinde glüht. Indem sich das Chlor mit dem Metall verbindet, bildet sich ein Doppelchlorür von Iridiumchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium, welches in Wasser löslich ist.

Das Atom des Iridiums wiegt 1233,499 und wird mit Ir bezeichnet. — Seinen Namen leitete Tennant von der Eigenschaft dieses Metalles ab, Auflösungen zu geben, die alle Farben des Regenbogens (Iris) besitzen. In der That giebt es rosenrothe, dunkelrothe, gelbe, grüne, blaue und purpurfarbene, so dass es also seinen Namen wohl verdient.

Das Iridium hat 4 Oxyde, die man durch Zersetzung der entsprechenden Chlorverbindungen mit einem Alkali erhält; sie sind proportional den vier ersten Oxyden des Osmiums.

1. Iridiumoxydul. Es wird dadurch dargestellt, dass man das Iridiumchlorür, welches man durch Erhitzen des Metalls in Chlorgas erhält, mit einer etwas concentrirten Auflösung von Kalihydrat digerirt. Das Oxyd scheidet sich als ein schwarzes, schweres Pulver ab, und das Alkali färbt sich durch eine gewisse Menge Iridiumoxydul, die sich darin auflöst, purpurroth oder zuweilen rein blau. Das ausgewaschene Oxyd enthält Kali, welches man ihm mittelst einer Säure entziehen kann, da in diesem Zustande das Oxyd in Säuren unlöslich ist. Dieser Umstand scheint anzuzeigen, dass dieses Oxyd zwei isomerische Zustände hat; denn es kann auch so erhalten werden, dass es sich mit Leichtigkeit in Säuren auflöst. Schlägt man eine Auflösung von Kalium- oder Natrium-Iridiumchlorür mit kohlensaurem Kali oder Natron nieder, so erhält man einen grünlich-grauen, voluminösen Niederschlag, welcher *Iridiumoxydulhydrat* ist; man muss hierbei nur so wenig als möglich Alkali im Ueberschusse zusetzen, weil sich das Hydrat darin auflöst und damit eine grünlichgelbe Auflösung bildet. Auch in den Säuren ist es löslich; diese Auflösungen haben eine schmutzig grünlich-graue Farbe und enthalten eine eigenthümliche Klasse von Sauerstoffsalzen. Beim Erhitzen verliert das Hydrat sein Wasser; aber den Sauerstoff verliert es selbst in der Rothglühhitze nicht. Nach dem Glühen ist das Iridiumoxydul in Säuren unlöslich. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Ir}$, sein Atom wiegt 1333,499, und es enthält 92,5 proc. Iridium und 7,5 proc. Sauerstoff.

2. *Iridiumsesquioxydul.* Dieses Oxyd ist es, welches sich vorzugsweise bildet. Es bildet sich, wenn das Iridium durch Glühen oxydirt wird, entweder an der Luft, oder mit Kalihydrat oder Salpeter. Die beste Art, es zu erhalten, besteht darin, dass man das Kalium-Iridiumchlorid mit seinem doppelten Gewichte kohlensauren Kali's vermischt und das Gemenge in einem Silber- oder Porzellantiegel einer schwachen Rothglühhitze aussetzt. Es bildet sich Chlorkalium, die Kohlensäure geht, nebst ¼ des Sauerstoffs des Kali's, als Gas weg, während die anderen ¾ Sauerstoff mit dem Iridium verbunden bleiben. Indem man die Salzmasse in Wasser auflöst, bleibt das Iridiumsesquioxydul in Gestalt eines sehr feinen, blaulich schwarzen Pulvers zurück, welches, wie schon erwähnt wurde, beim Auswaschen sehr leicht durch das Filtrum geht. In diesem Zustande enthält es ein wenig Kali, welches von blossem Wasser nicht ausgezogen wird, von dem man es aber durch irgend eine Säure befreien kann. Nach völligem Auswaschen und Trocknen ist es schwarz. Es verträgt Rothglühhitze, ohne Sauerstoff zu verlieren; aber bei einer Temperatur, welche den Schmelzpunkt des Silbers übersteigt, verliert es allen Sauerstoff und wird in metallisches Iridium verwandelt. Vom Wasserstoffgas wird es ohne Hülfe äusserer Wärme reducirt; diess scheint darin begründet zu sein, dass dieses Sesquioxydul, wie das Metall selbst, die Eigenschaft hat, die Vereinigung des Wasserstoffgases mit dem Sauerstoffgas zu veranlassen, wobei es sich hinreichend stark erhitzt, um vom Wasserstoffgas reducirt zu werden. Brennbare Körper reduciren dasselbe mit heftiger Detonation. In Säuren ist es gänzlich unlöslich, und selbst vom glühend schmelzenden zweifach schwefelsauren Kali wird es nicht angegriffen. Das nicht stark geglühte metallische Iridium oxydirt sich auf Kosten der Schwefelsäure jenes sauren Salzes, ohne sich aufzulösen.

Wenn man durch Natron oder Kali das Iridiumsesquichlorür oder eines seiner mit Kalium oder Natrium gebildeten Doppelsalze zersetzt, so erhält man das *Hydrat* vom Iridiumsesquioxydul. Es bildet einen braunen, voluminösen Niederschlag, und enthält chemisch gebundenes Alkali, welches sich nicht auswaschen lässt. Hat man zur Fällung Ammoniak angewendet, so verbindet es sich auch mit diesem Alkali,

und bekommt alsdann die Eigenschaft, beim Erhitzen zu explodiren; diese Explosion geht aber fast immer ohne Geräusch vor sich, und besteht nur darin, dass die Masse mit Heftigkeit nach allen Seiten hin oder aus der Retorte geschleudert wird; was sich davon noch aufsammeln lässt, ist reducirtes Iridium. Das alkalihaltige Iridiumsesquioxydul-Hydrat löst sich in den Säuren auf und bildet damit Sauerstoffsalze, deren Auflösung bisweilen so dunkbraun ist, dass sie wie ein Gemenge von Wasser mit venösem Blut aussieht.

Das Iridiumsesquioxydul verbindet sich mit den Salzbasen; die gesättigte Verbindung kann nur auf trockenem Wege hervorgebracht werden. Erhitzt man ein Gemenge von Iridium und kohlensaurem Kali bis zum Weissglühen beim Zutritt der Luft, so oxydirt sich das Metall unter Austreibung der Kohlensäure, und man erhält ein gelbes oder bräunlich-gelbes Salz. Das schon gebildete Oxyd kann mit kohlensaurem Kali gelinde geglüht werden, ohne dass eine Vereinigung statt findet. Die beste Art, diese Verbindung zu erhalten, besteht darin, dass man das Metall bei Weissglühhitze mit Salpeter schmilzt. Die Verbindung löst sich in einer kleinen Menge Wassers auf, welches höchstens lauwarm sein darf; verdünnt man die gelbbraune Auflösung und lässt sie stehen, oder erhitzt sie bis zum Kochen, so lässt sie viel Oxyd fallen. Diese alkalische Auflösung darf nicht filtrirt werden, denn augenblicklich nimmt das Papier eine grünliche Farbe davon an und verwandelt das aufgelöste Sesquioxydul in Oxydul, welches die Poren des Filtrums bald vollständig verstopft.

Das Iridiumsesquioxydul enthält 89,16 proc. Iridium und 10,84 proc. Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit 1½ mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 2 Atomen Iridium und 3 At. Sauerstoff, $\overset{\cdots}{\text{Ir}}$, und sein Atom wiegt 2766,998.

3. Iridiumoxyd. Dieses Oxyd ist noch nicht isolirt dargestellt worden. Es scheint in den kohlensauren und den kaustischen Alkalien auflöslich zu sein. Kocht man eine Auflösung von Kalium-Iridiumchlorid mit kohlensaurem Kali, so schlägt sich unter Aufbrausen ein schwarzes Oxyd nieder, welches aber nur Sesquioxydul ist. Wiewohl für sich noch nicht darstellbar, bildet das Iridiumoxyd doch eigenthümliche

Sauerstoffsalze von dunkelgelber Farbe, die sich mit derselben oder mit bräunlich-gelber Farbe in Wasser lösen, aber von Alkalien nicht gefällt werden. Das Iridiumoxyd enthält 86,05 proc. Iridium und 13,95 proc. Sauerstoff, oder das Metall ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff als in dem Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 Atom Metall und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{I}r$, und sein Atom wiegt 1433,499.

4. *Iridiumsesquioxyd.* Man glüht das reinste Osmium-Iridium mit Salpeter, behandelt die Masse, statt mit Salpetersäure, wie oben vorgeschrieben wurde, mit einem Gemische von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, und löst die, nach Austreibung der Osmiumsäure und der überschüssigen Salpetersäure, erhaltene Salzmasse in Wasser auf, um sie von dem unlöslichen Rückstand zu trennen. Diese Auflösung verdunstet man zur Trockne und behandelt die Salzmasse mit wenigem Wasser, welches zuerst, ohne sich zu färben, nur Chlorkalium aufnimmt. Der zweite Antheil aufgegossenen Wassers färbt sich rosenroth, und indem man auf diese Weise kleine Mengen Wassers nach einander anwendet, so erhält man anfangs rosenrothe und zuletzt gelblich rothe Auflösungen. Bei dieser Operation haben sich nämlich zwei Kalium-Iridium-Doppelsalze gebildet, die in einer gesättigten Auflösung von Chlorkalium beide unauflöslich sind. Das eine dieser Salze aber, nämlich dasjenige, dessen Auflösung rosenroth ist, löst sich in einer weniger gesättigten Auflösung von Chlorkalium auf, während das andere darin fast unlöslich ist. Dieses letztere Salz, welches den grössten Theil der Masse ausmacht, ist das Kalium-Iridiumchlorid; das andere, in viel geringerer Menge darin enthaltene, ist Kalium-Iridiumsesquichlorid. Wenn man die wässrige Auflösung dieses Salzes mit kohlensaurem Kali oder Natron vermischt, trübt sie sich schwach, und wenn man das Gemische bei gelinder Wärme digerirt, schlägt sich ein gallertartiges Hydrat nieder, welches auf dem Filtrum bräunlich oder grünlich gelb aussieht, und so sehr dem unter gleichen Umständen aus den Rhodiumsalzen erhaltenen Rhodiumoxydhydrat gleicht, dass sie im Aeusseren nicht von einander zu unterscheiden sind. Die ablaufende alkalische Flüssigkeit enthält ein wenig davon aufgelöst und ist deshalb gelblich gefärbt. Das ausgewaschene Hydrat enthält Alkali, welches

sich nicht auswaschen lässt, und welches darin gerade in der Proportion enthalten ist, dass es beim Auflösen des Oxyds in Chlorwasserstoffsäure ein Doppelsalz bildet. Erhitzt man das trockene Hydrat in einem Destillationsgefäss, so zersetzt es sich mit einer plötzlichen Decrepitation, und wird, durch die plötzliche Entwickelung des Wassers und eines Theiles Sauerstoff, aus dem Gefäss geschleudert. Mit Chlorwasserstoffsäure bildet das noch feuchte Hydrat eine gelbe Auflösung, und erst beim anfangenden Austrocknen nimmt das Salz die ihm eigenthümliche rothe Farbe an. Wie sich das Iridiumsesquioxyd zu den Sauerstoffsäuren verhalte, ist noch nicht untersucht. Es enthält 80,435 proc. Iridium und 19,565 proc. Sauerstoff, und das Metall ist darin mit 3mal so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 Atom Iridium und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Ir}}$, sein Atom wiegt 1533,499.

Blaues Iridiumoxyd. Die Chemiker, welche zuerst über das Iridium Untersuchungen anstellten, geben an, dass es ein blaues Oxyd habe, welches eine besondere Oxydationsstufe bilde. Diess scheint aber nur eine Verbindung von Oxydul mit dem Sesquioxydul zu sein; denn man erhält es durch eine partielle Desoxydation der Auflösungen, welche Sesquioxydul enthalten, und Kalihydrat, mit welchem man Iridiumchlorür kochen lässt, färbt sich bisweilen schön blau, bisweilen schön purpurfarben. Diese Farben scheinen von der Verbindung der beiden genannten Oxyde in zwei verschiedenen Proportionen herzurühren. Dieselben Farben entstehen durch Verbindung des Iridiumchlorürs mit dem Iridiumsesquichlorür; es ist aber schwer, die Umstände anzugeben, welche die Bildung dieser Verbindungen bestimmen, und willkührlich lassen sie sich nicht hervorbringen. Die blaue Verbindung kann man immer erhalten, wenn man in die Auflösung eines Iridiumchlorid-Doppelsalzes Ammoniak giesst, und das Gemische bei gelinder Wärme so lange digeriren lässt, bis das meiste Ammoniak verflüchtigt ist. Das blaue Oxyd wird dann fast gänzlich niedergeschlagen und lässt sich auf dem Filtrum sammeln. Verdunstet man die Auflösung, statt sie zur rechten Zeit zu filtriren, so verschwindet die blaue Farbe und man erhält ein basisches Doppelsalz von Ammonium mit Iridiumchlorür. Das blaue Oxyd löst sich in den Säuren, besonders in Chlorwasserstoffsäure auf; die Auf-

lösungen haben eine schön dunkelblaue Farbe. Es enthält stets Alkali; das durch Ammoniak gefällte decrepitirt heftig beim Erhitzen, und reducirt sich zuweilen mit Explosion. Das Kalium-Iridiumsesquichlorür bildet bisweilen beim Trocknen Kalium-Iridiumchlorid, vermischt mit einem dunkelblauen oder dunkelgrünen Salz, welches man von dem ersteren, weniger löslichen, durch Wasser abscheiden kann. Aus dieser Auflösung kann das blaue Oxyd durch kaustisches Kali gefällt werden. Die Proportionen zwischen Iridiumoxydul und Sesquioxydul, woraus die purpurfarbene und die blaue Verbindung entstehen, sind nicht bekannt; wahrscheinlich aber sind es dieselben, wie in den blauen Verbindungen des Molybdäns und Wolframs.

In ihren Angaben über das Iridium erwähnen die älteren Chemiker farbloser Verbindungen, die sich bilden sollen, wenn man eine gefärbte Iridium-Auflösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefliger Säure oder Ammoniak vermischt. Diese Angaben scheinen sich auf den Umstand zu gründen, dass die gefärbten Auflösungen der Chlorüre bei einem sehr geringen Salzgehalte sehr merklich gefärbt sein können. Die genannten Reagentien reduciren sie zu grünlichen Iridiumoxydulsalzen, welche bei grosser Verdünnung gelblich sind und eine grössere Flüssigkeitsmasse selbst gar nicht färben; wenigstens ist es mir nicht gelungen, durch andere Mittel farblose Iridium-Verbindungen hervorzubringen.

Schwefeliridium. Mit dem Schwefel verbindet sich das Iridium unter schwacher Feuererscheinung, wenn man dasselbe bis zur Glühhitze in Schwefelgas erhitzt. Aber auf diese Weise sättigt sich das Metall nur unvollständig mit Schwefel. Besser geht die Vereinigung auf nassem Wege vor sich, indem man die Auflösung eines Chlorürs durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, wodurch man ein dem angewendeten Chlorür proportionales Schwefeliridium erhält. Die Verschiedenheiten der Eigenschaften dieser Schwefelungsstufen (des Sulfurets, Sesquisulfurets, Bi- und Trisulfurets) sind nicht untersucht. Das rosenrothe Iridiumsesquichlorid ist am schwierigsten zu fällen. Ist es mit anderen Iridiumchlorüren in einer Auflösung enthalten, so kann man diese durch Schwefelwasserstoffgas niederschlagen, und nach dem Filtriren findet man die Flüssigkeit rosenroth. Sättigt man

dieselbe mit Schwefelwasserstoffgas, und setzt sie in einer gut verschlossenen Flasche einer Temperatur von +60° aus, so schlägt sich auch das Iridiumtrisulfuret nieder.

Das Iridium-Sulfuret, -Bisulfuret und Trisulfuret sind gelblich dunkelbraun. Beim Auswaschen lösen sie sich im reinen Wasser auf und färben es gelb; sie müssen daher mit einer Salmiaklösung oder mit saurem Wasser gewaschen werden. Beim Trocknen werden sie nicht sauer, wie es mit dem Schwefelplatin der Fall ist; wenigstens nicht in dem Grade, dass sie beim Trocknen das Papier angreifen. Bei der Destillation geben sie Feuchtigkeit, schweflige Säure (von einer anfangenden Säuerung des Schwefels beim Austrocknen herrührend) und Schwefel; sie hinterlassen ein graues, metallglänzendes, dem Schwefelblei ähnliches Schwefeliridium, welches nicht bei Rothglühhitze seinen Schwefel entweichen lässt, und sich durch Rösten in ein braunes Pulver verwandelt, welches ein basisches schwefelsaures Iridiumsalz zu sein scheint. Dieses graue Schwefeliridium ist das Sesquisulfuret. Von Königswasser wird es kaum angegriffen; die Flüssigkeit färbt sich grün von ein wenig schwefelsaurem Iridiumoxydul, welches sich auflöst.

Alle Iridiumsulfurete sind Schwefelbasen; die höheren Stufen verbinden sich indessen auch mit elektropositiveren Sulfureten. Darum lösen sie sich auch sowohl in kohlensauren und kaustischen Alkalien, als auch in den alkalischen Sulfureten und Sulfhydraten zu dunkelbraunen Flüssigkeiten auf. Das daraus durch eine Säure niedergeschlagene Schwefeliridium ist in Wasser sehr löslich. Nachdem die Flüssigkeit, woraus es niedergeschlagen wurde, durch das Filtrum gelaufen ist, löst es sich nach und nach im Waschwasser auf und bildet eine dunkelrothe Auflösung. Bei Vermischung derselben mit einer hinreichenden Menge Säure schlägt sich das aufgelöste Sulfuret von Neuem nieder.

Das auf nassem Wege dargestellte Schwefeliridium löst sich, so lange es noch feucht ist, bei gewöhnlicher Temperatur ohne Rückstand in Salpetersäure auf. Die Auflösung enthält, je nach der Schwefelungsstufe des Metalles und der Menge und Concentration der Säure, entweder schwefelsaures Iridiumoxydul, und dann ist sie dunkelgrün; oder schwefelsaures Sesquioxydul, und dann ist sie braun; oder endlich

schwefelsaures Oxyd, und dann ist sie orangefarben. Ist die Salpetersäure concentrirt, so schlägt sich das gebildete Salz als eine braune, nicht krystallinische Masse nieder. Vermittelst kalten Scheidewassers kann man aus einem, auf nassem Wege bereiteten Gemenge von Schwefelplatin und Schwefeliridium letzteres ausziehen.

Phosphoriridium. Iridium, in gasförmigem Phosphor erhitzt, vereinigt sich damit unter kaum merklicher Lichtentwickelung; die so erhaltene Verbindung ist nicht mit Phosphor gesättigt, und sieht ganz wie reines Iridium aus. An freier Luft bis zum Glühen erhitzt, verbrennt es schwach und verwandelt sich in ein Gemenge von phosphorsaurem Iridiumoxydul und metallischem Iridium.

Kohleniridium. Diese Verbindung bildet sich, wenn man ein zusammenhängendes Stück Iridium in die Weingeistflamme hält, so dass es von allen Seiten davon umgeben ist. Dann sieht man auf seiner Oberfläche schwarze, blumenkohlartige Massen entstehen, die Kohleniridium sind, welches sich durch die Vereinigung des Kohlenstoffs des Alkoholdampfes mit Iridium gebildet hat. Wird es aus der Flamme in die Luft gebracht, so verbrennt der Kohlenstoff; lässt man es aber sogleich in Wasser fallen, so erhält man es ohne Zersetzung. Es ist schwarz und glanzlos, und schmutzt, wie Lampenruss, ab. Es ist leicht anzuzünden und verbrennt wie Feuerschwamm, unter Zurücklassung von metallischem Iridium. Es enthält 80,17 proc. Iridium und 19,83 proc. Kohlenstoff, was 1 Atom Iridium und 4 At. Kohlenstoff ausmacht.

Verbindungen des Iridiums mit *Bor* und *Kiesel* sind nicht bekannt.

Iridium-Legirungen. Mit den andern Metallen verbindet sich das Iridium nur bei sehr hoher Temperatur. Die geschmeidigen Metalle können sich mit einer ziemlich grossen Quantität Iridium verbinden, ohne ihre Geschmeidigkeit zu verlieren. Bei Behandlung dieser Legirungen mit Salpetersäure bleibt das Iridium pulverförmig zurück; bei einem geringen Gehalt löst Königswasser einen Theil oder selbst die ganze Menge des Iridiums auf; was ungelöst bleibt, ist pulverförmig.

Eine Legirung von Iridium mit *Gold* ist geschmeidig und etwas blasser als Gold.

Osmium und Iridium bilden die natürlich vorkommende Legirung, von der schon mehrere Male die Rede war. Es giebt davon mehrere Arten von ungleicher Zusammensetzung; es sind nämlich Verbindungen von 1 Atom Iridium mit 1, mit 3 und mit 4 Atomen Osmium. Eine Art davon ist krystallinisch, weiss, spiegelnd, härter als Stahl, eben so unschmelzbar wie Iridium, von 18,644 spec. Gewicht und in Säuren unlöslich. Andere Arten sind körnig, weniger glänzend und von 15,78 spec. Gewicht. Die an Osmium reicheren Verbindungen verbreiten beim Rösten an der Luft den Geruch nach Osmiumsäure, und die mit 4 Atomen Osmium verliert nach längerem Glühen fast ³/₄ ihres Osmiumgehalts. Den ganzen Osmiumgehalt kann man bei kleinen Mengen auf folgende Art austreiben: man führt in den Tiegel, worin die geröstete Probe glüht, an einem Platindrathöhr einen Tropfen Terpenthinöl und bedeckt den Tiegel; das Metall verbindet sich dann mit Kohlenstoff aus dem gasförmig gewordenen Oel und zwar unter lebhafter Verbrennungserscheinung. Lässt man alsdann die Luft zutreten, so fängt es von Neuem zu verbrennen an, indem sich Kohle nnd Osmium oxydiren und verflüchtigen, so dass endlich, nach einer öfteren Wiederholung dieses Verfahrens, osmiumfreies Iridiumoxyd zurückbleibt. Bei den Körnern mit 1 Atom Osmium ist diese Methode nicht anwendbar. — Man hat angegeben, das Osmium-Iridium könne sich durch Schmelzen mit anderen Metallen vereinigen lassen. Ich habe diesen Versuch mit Wismuth, Blei und Silber gemacht, und habe geschmolzene Reguli erhalten, in welche die Osmiumiridium-Körner auf dieselbe Art eingeschmolzen waren, wie bei gewöhnlicher Temperatur Kupfer oder Silber, ohne sich aufzulösen, von Quecksilber aufgenommen werden, wenn sie oberflächlich amalgamirt waren. Beim Auflösen jener Metalle in Säuren blieben die Osmiumiridium-Körner ganz unverändert zurück. Sonst wäre diese Methode, das Osmium-Iridium durch Schmelzen mit einem anderen Metalle zu verbinden, vielleicht ein vortreffliches Mittel, diese Legirung auf eine leichtere Weise zu zersetzen.

4. Platin.

Das Platin ist zuerst in Amerika im goldführenden Sande entdeckt worden; wegen seiner dem Silber ähnlichen Farbe bekam es den Namen Platina, welcher das Diminutivum vom spanischen Namen des Silbers, Plata, ist. 1741 wurde es durch den Engländer Wood nach Europa gebracht, und von dem spanischen Mathematiker Antonio de Ulloa näher beschrieben. Von dem Schweden Scheffer, Direktor der Münze, wurde es in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie der Wissenschaften vom J. 1752 zuerst als ein eigenthümliches Metall bestimmt; zwei Jahre später wurde es von dem Engländer Lewis in den Philosophical Transactions beschrieben.

Es wurde ursprünglich Platina del Pinto genannt, weil man es zuerst in dem goldführenden Sande des Pinto-Flusses fand. Nachher fand man es an mehreren anderen Orten, sowohl in Brasilien als in Columbien, Mexico und auf St. Domingo, und in neuerer Zeit auf dem westlichen Abhange des Urals in Sibirien. Ueberall findet es sich ursprünglich in einer Gebirgsart, die offenbar zu den vulkanischen Gebirgsarten der ältesten Bildungsperiode zu gehören scheint, und die, zufolge ihres verwitterten Zustandes, in eine Art Sand zertrümmert ist, welcher mancherlei nicht zerstörbare metallische Mineralien eingemengt enthält, und worin man, sowohl in Amerika als am Ural, noch zusammenhängende, unzerstörte Stücke jener ursprünglichen Gebirgsart gefunden hat, in welchen jene Mineralien eingesprengt waren. Die ersten bestimmten Kenntnisse über die ursprüngliche Lagerungsstätte des Platins verdankt man dem französischen Ingenieur Boussingault.

Das Platin wird durch Auswaschen gewonnen; die sandartige Masse wird aus den Platinsandlagern ausgegraben und mit Wasser geschlämmt, wobei die schwereren Theile zurückbleiben. Diese bestehen 1) aus dem eigentlichen Platinerz, 2) aus Osmium-Iridium, 3) aus Gold und 4) aus Chromeisen und Titaneisen, nicht selten gemengt mit kleinen Hyacinthen. Zuerst wird das Gold abgeschieden, theils durch mechanisches Auslesen, theils durch Amalgamation mit Quecksilber, oder vermittelst schwachen, kalt angewendeten Kö-

nigswassers. Die Eisenerzkörner sind um so viel leichter, als die anderen, dass sie durch Waschen grossentheils davon geschieden werden können.

Das Platinerz besteht aus unregelmässigen, rundlichen, zuweilen abgeplatteten Körnern von verschiedener Grösse, meistens sehr klein, und zuweilen mit Spuren von Krystallisation. Eines der grössten Platinstücke, die man früherhin kannte, war das von A. v. Humboldt aus Amerika mitgebrachte, welches die Grösse eines Taubeneies hat und 1080,6 Gran wiegt. Aber im Laufe von 1828 fand man bei Nischne-Tagilsk im Ural einen Platinklumpen von mehr als 10 Pfund Gewicht, einen anderen von 3½ Pfund, und mit diesem noch 55 andere, von denen das kleinste schwerer ist, als jenes Amerikanische. Die Platinkörner bestehen hauptsächlich aus Platin und Eisen, und enthalten ausserdem etwas Kupfer, Palladium, Rhodium und fast immer etwas Iridium. Manche von diesen Körnern enthalten so viel Eisen, dass sich der grösste Theil davon in Salpetersäure auflösen lässt, und man sie als gediegenes Eisen betrachten kann; diese aber sind selten und gewöhnlich sehr klein. Viele der gewöhnlichen Platinkörner sind so eisenhaltig, dass sie vom Magnet gezogen werden, und manche sind dabei stark polarisch. Das eisenreichste Platinerz kommt bei Nischne-Tagilsk am Ural vor. Es ist dunkelgrau und enthält 11 bis 13 proc. Eisen. Ein Theil dieses Erzes wird nicht vom Magnet gezogen, was weniger in einem geringeren Eisengehalt, als vielmehr in einem grösseren Iridiumgehalt seinen Grund hat. Das Platinerz von Goroblagodat am Ural ist, mehr als irgend ein anderes, frei von Iridium in dem Zustande, worin es mit aufgelöst wird, so dass dieses Erz am leichtesten ein reines Platin liefert. Zwischen der Zusammensetzung der Amerikanischen und Ural'schen Platinerze ist keine bedeutende Verschiedenheit bekannt; sie enthalten alle dieselben Metalle, und von Rhodium und Palladium höchstens einige Procente, öfters aber viel weniger. Der Platingehalt beträgt darin zwischen 75 und 87 proc.

Um das Platin von allen jenen anderen Metallen zu scheiden, verfährt man folgendermaassen:

In einer tubulirten Retorte wird das Erz mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, der man ein wenig Salpetersäure zu-

fügt, und nachdem man eine Vorlage angelegt hat, wird das Gemische erhitzt, bis das Platin sich aufzulösen anfängt; sobald sich die Einwirkung vermindert, wird von Neuem etwas Salpetersäure zugesetzt. Wenn die Chlorwasserstoffsäure anfängt, gesättigt zu werden, so dampft man in der Retorte die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz ab, verdünnt sie nach dem Erkalten mit ein wenig Wasser und giesst sie von dem ungelösten Rückstand ab. Was in die Vorlage übergeht, ist gewöhnlich gelb gefärbt, was von aufgespritzten feinen Tröpfchen von Auflösung herrührt, welche von dem Stickoxydgas und den Dämpfen bis in den Hals der Vorlage fortgerissen werden. Aus demselben Grunde findet man auch zuweilen feine Flitter von Osmium-Iridium darin. Man cohobirt diese Flüssigkeit, das heisst, man giesst sie zur Masse in die Retorte zurück und destillirt den grössten Theil von Neuem ab. War das Erz noch nicht zersetzt, so muss man eine neue Quantität Königswasser zusetzen. Uebrigens kann nicht das ganze Platinerz aufgelöst werden; immer bleibt eine gewisse Menge eines unlöslichen Rückstandes, der theils aus grösseren, unausgelesenen Körnern von Osmium-Iridium, theils aus feinen, glänzenden Blättchen derselben Verbindung, die in den Platinkörnern selbst enthalten waren, theils aus metallischem Iridium besteht. Ausserdem findet man darin sehr oft kleine Körner von Titaneisen, Chromeisen, Quarz kleine Hyacinthen etc.

Die abdestillirte Säure muss farblos sein, sonst enthält sie noch Platin und muss einer neuen Destillation unterworfen werden. Sie riecht nach Osmiumsäure, und nachdem man sie mit vielem Wasser verdünnt hat, kann man daraus mit Schwefelwasserstoffgas Schwefelosmium niederschlagen.

Die erhaltene Platinauflösung ist gewöhnlich dunkelroth. Wenn sie nach Chlor riecht, so zeigt diess die Gegenwart von Palladiumchlorid an, welches man durch Kochen der Flüssigkeit zersetzen muss, indem sich dabei Chlor entwickelt und Palladiumchlorür bildet. In die klare Flüssigkeit giesst man nun eine gesättigte Auflösung von Chlorkalium, so lange bis kein Niederschlag mehr entsteht. Dieser Niederschlag, dessen Farbe zwischen hellgelb und zinnoberroth variirt, ist Kalium-Platinchlorid, gemengt mit mehr oder we-

niger vom entsprechenden Iridium-Doppelchlorid, dem er seine rothe Farbe verdankt. Diesen Niederschlag bringt man auf ein Filtrum und wäscht ihn so lange mit einer verdünnten Auflösung von Chlorkalium, bis die ablaufende Flüssigkeit von Kaliumeisencyanür nicht mehr blau gefärbt wird. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält Rhodium, Palladium, ein wenig Platin und Iridium, Eisen und Kupfer. Im Abschnitt vom Palladium werden wir darauf zurückkommen; hier haben wir es nur mit dem auf dem Filtrum ausgewaschnen Doppelchlorid zu thun.

Man trocknet dieses Salz, vermischt es innig mit seinem doppelten Gewicht kohlensauren Kalis und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, indem man die Temperatur zuletzt bis zum anfangenden Schmelzen der Masse erhöht. Das kohlensaure Kali zersetzt das Doppelchlorid, es bildet sich Chlorkalium, und das Platin wird metallisch reducirt, während das Iridium als Sesquioxydul damit vermischt bleibt. Die Salze zieht man zuerst mit Wasser und darauf mit heisser Chlorwasserstoffsäure aus, und löst das zurückbleibende Pulver in verdünntem Königswasser auf, wobei das Iridiumsesquioxydul zurückbleibt. Wenn auf diesen Rückstand das verdünnte Königswasser nicht mehr wirkt, so wendet man ein anderes, concentrirteres an, zu dem man noch etwas Chlornatrium mischt; auf diese Weise gelangt man dahin, iridiumhaltiges Platin aufzulösen und das zurückbleibende Iridiumoxyd rein zu erhalten. Diese letztere Auflösung fällt man durch Chlorkalium, zersetzt den Niederschlag, wie das erste Mal, durch kohlensaures Kali, und zieht aus dem Rückstand das Platin auf die angegebene Weise aus. Die iridiumfreie Platinchlorid-Auflösung ist rein gelb, wie eine verdünnte Goldauflösung. Indessen darf man nicht vergessen, dass es ein Chlorplatin giebt, dessen Auflösung in Wasser dunkelbraun ist; diese Auflösung bildet sich aber nur dann, wenn man das Platinchlorid abdampft und gelinde erhitzt, wobei sich Chlor entwickelt, und sie kann nicht durch direkte Auflösung eines Platinchlorürs erhalten werden. — In die gelbe, klare Auflösung giesst man eine Salmiaklösung; es bildet sich alsdann ein schön hellgelber Niederschlag, der ein Doppelsalz von Platinchlorid mit Chlorammonium ist, und gewöhnlich *Platinsalmiak* genannt wird. Der aufgelöst bleibende

Antheil dieses Doppelsalzes schlägt sich ebenfalls fast vollkommen nieder, wenn man Salmiak in der Flüssigkeit auflöst; wollte man aber letzteren sparen, so kann man die Flüssigkeit bis zur Trockne abdampfen und so das aufgelöst gewesene Salz in fester Form erhalten. Der Platinsalmiak wird getrocknet und in einem Tiegel bis zum anfangenden Glühen erhitzt; dabei wird er zersetzt in metallisches Platin, welches zurückbleibt, und in Salmiak, Chlorwasserstoffsäure und Stickgas, welche verflüchtigt werden. Die Einwirkung der Hitze darf aber nur langsam sein, weil sonst die Salmiakdämpfe etwas Platinchlorür mit fortreissen, welches den sich sublimirenden Salmiak grünlich färbt.

Wenn es nicht darauf ankommt, absolut reines Platin zu erhalten, so schlägt man die Auflösung des Platinerzes sogleich mit Salmiak nieder, und auf diese Weise ist der grösste Theil des im Handel vorkommenden Platins dargestellt. Dann enthält es aber stets Iridium, welches sich mit ihm vollständig in Königswasser auflöst, wovon man es jedoch durch das oben angegebene Verfahren reinigen kann.

Das aus dem Platinsalmiak erhaltene Platin bildet eine pulverige oder schwammige, wenig zusammenhängende, graue, glanzlose Masse, die durch Reiben leicht Metallglanz annimmt, und gewöhnlich *Platinschwamm* genannt zu werden pflegt. Das Platin ist so schwer schmelzbar, dass es selbst im stärksten Feuer der Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann. Es besitzt aber die Eigenschaft, sich bei einer gewissen sehr hohen, aber noch weit unter seinem Schmelzpunkt liegenden Temperatur zu erweichen und gerade so wie das Eisen zusammenzusintern, so dass es sich schweissen lässt. Daher kann man es, ohne es zu schmelzen, in eine dichte, zusammenhängende Masse bringen. Vermittelst einer Schraubenpresse presst man den reinen Platinschwamm kalt in einem eisernen Ring zusammen, erhitzt den so erhaltenen Kuchen bis zur heftigen Weissglühhitze, und bringt ihn noch weissglühend wiederum unter die Presse; oder auch, man legt ihn auf einen Ambos in einen Ring, dessen innerer Durchmesser genau dem Durchmesser eines schweren Hammers entspricht. Anfangs erhebt man bei jedem Schlag den Hammer nur wenig, erhitzt dann von Neuem das Platin bis zum Weissglühen, und schlägt es nachher mit grösserer

Kraft; so fährt man fort, bis es so zusammenhängend geworden ist, dass man es aus freier Hand weiter schmieden kann. Wollaston hatte eine noch einfachere Methode erfunden, aus der er aber ein Geheimniss machte, da er anfangs fast der Einzige war, welcher zum Behufe chemischer Geräthschaften das Platin verarbeitete; erst kurz vor seinem Tode hat er sie bekannt gemacht. Der Hauptsache nach besteht sie darin, dass man mit Wasser sehr fein zerriebenes Platin, welches weder glänzende Blättchen, noch schon zusammenhängende Theile enthalten darf, in nassem Zustande in einer metallenen Form mit der grössten Gewalt zusammenpresst, und die so zusammenhängend gewordene Masse nach dem Austrocknen in einem Tiegel einer sehr heftigen Weissglühhitze aussetzt. Hierdurch schweissen die kleinsten Theilchen so zusammen, dass sich das Stück nun unter dem Hammer bearbeiten lässt. Das Nähere dieses Verfahrens gehört nicht hierher.

Schon früher war es Jeanetty, einem Goldarbeiter zu Paris, gelungen, aus dem Platinerz ein schmiedbares Metall darzustellen, aus welchem er verschiedene chemische Geräthschaften verfertigte. Seine Methode bestand darin, dass er 3 Theile ausgesuchtes brasilianisches Platinerz mit 6 Th. weissem Arsenik (arseniger Säure) und 2 Th. Pottasche zusammenschmolz. Eisen und Kupfer, die hierbei auf Kosten der arsenigen Säure oxydirt wurden, gingen in die Salzschlacke. Das Platin verband sich mit Arsenik, indem ein anderer Theil arseniger Säure, durch die vereinigte Verwandtschaft der Arseniksäure zum Kali und der des Arseniks zum Platin, in Arseniksäure und Metall zerfiel; so dass man unter dem geschmolznen Salz einen Regulus von Arsenikplatin bekam. Diese Verbindung wurde nochmals mit arseniger Säure und Pottasche umgeschmolzen und zu einem dünnen Kuchen ausgegossen; durch Rösten wurde nachher das Arsenik ausgetrieben und das Platin, mit der nöthigen Vorsicht, wiederholt gehämmert und geglüht, bis es dicht geworden war.

Das Platin, so wie es aus den Händen der Arbeiter kommt, ist sehr geschmeidig; es hat eine grau-weisse Farbe, die zwischen der des Silbers und Zinns liegt. Wenn es frei von Iridium ist, lässt es sich, wie Gold und Silber, in sehr

feinen Drath ziehen und zu sehr dünnen Blättern ausschlagen. Das vollkommen reine Platin ist viel weicher als Silber und nimmt eine gute Politur an. Im gewöhnlichen Zustand, wo es ein wenig Iridium enthält, lässt es sich zu Drath von $^1/_{1940}$ Zoll Durchmesser ziehen, und dabei ist es dauerhafter und härter, so dass seine Härte die des Kupfers übersteigt, aber der des Eisens nachsteht. Auch macht diese natürliche Beimischung von Iridium, wenn sie nicht gewisse Grenzen überschreitet, das Platin viel stärker und anwendbarer. Nach Sickingen trägt ein Drath von 0,89 Linie Durchmesser ein Gewicht von 225 Pfund, ehe er reisst. Wollaston fand, dass Dräthe von Platin, Gold und Eisen, durch ein und dasselbe Loch des Drathzugs gezogen, also von gleicher Stärke, zum Zerreissen die den Zahlen 590, 500 und 600 entsprechenden Gewichte bedürfen; woraus hervorgeht, dass Platin fast dieselbe Festigkeit wie Eisen besitzt. Das Platin ist der schwerste aller bis jetzt bekannten Körper. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 21 und 22. Wollaston bestimmte es zu 21,53. Bei Wägung eines Würfels von einem Pfund, aus der Fabrik von Bréant zu Paris, fand ich das spec. Gewicht 21,45. Nach Klaproth ist es 21,74. — Wie schon erwähnt wurde, kann das Platin in keinem Schmelzofen in Fluss gebracht werden; aber es erweicht und ist dann schweissbar. In der durch Sauerstoffgas angefachten Weingeistflamme, oder in der Flamme des Knallgasgebläses schmilzt es. Bei einer gewissen Temperatur geräth es dabei in's Kochen und sprüht Funken umher, ähnlich dem verbrennenden Eisen, jedoch weit weniger glänzend. Lässt man Aether in einer Spirituslampe brennen und leitet in die Flamme Sauerstoffgas, so gelingt es, ziemlich starken Platindrath zu erbsengrossen Kugeln zusammenzuschmelzen. Ziemlich oft findet man auf der Oberfläche der erkalteten Kugeln Tröpfchen eines farblosen Glases, was geschmolzne Kieselsäure ist, die von dem mit dem Platin verbunden gewesenen Kiesel herrührt.

Ich habe schon im I. Theil, bei Gelegenheit des Wasserstoffgases, der merkwürdigen Eigenschaft des fein zertheilten Platins erwähnt, an der Luft das Wasserstoffgas zu entzünden; eine Eigenschaft, welche es mit dem Osmium, Iridium, Palladium und Rhodium theilt. In je vertheilterem Zustande sich diese Metalle befinden, um so mehr ist diese

Eigenschaft bei ihnen ausgesprochen. Das pulverförmige Platin, welches man durch Fällung der Platinauflösung mit Zink erhält, entzündet auch den Alkoholdampf und wird dadurch selbst glühend. Nach den Versuchen von Liebig erhält man durch folgendes Verfahren das Platin in dem Zustande der höchsten Vertheilung: Man löst in der Wärme Platinchlorür in concentrirtem kaustischen Kali auf, und schüttet, während die Flüssigkeit noch heiss ist, allmälig unter Umrühren Alkohol hinzu, bis ein durch Kohlensäuregas-Entwickelung verursachtes Aufbrausen entsteht, welches so heftig wird, dass man, wenn man nichts verlieren will, ein sehr geräumiges Gefäss anwenden muss. Das Platin schlägt sich dabei als ein schwarzes Pulver nieder. Man giesst die Flüssigkeit ab und lässt den Niederschlag nach einander mit Alkohol, Chlorwasserstoffsäure, Kali, und endlich 4 oder 5 mal mit Wasser kochen, um ihn von allen fremden Materien zu befreien. Wäre der Alkohol nicht vollständig entfernt gewesen, so würde das Pulver beim Austrocknen glühend werden und seine Eigenschaften verlieren. Nach dem Trocknen sieht es wie Lampenruss aus und schmutzt ab; dennoch ist es nichts Anderes als höchst fein zertheiltes Platin; denn nach Liebig kann man es an der Luft oder in Sauerstoffgas bis zum anfangenden Glühen erhitzen, ohne dass es weder einen Verlust, noch sonst eine Veränderung seiner charakteristischen Eigenschaften verliert. Aber durch volle Glühhitze büsst es letztere ein und bekommt metallisches Ansehen. In sauerstofffreiem Wasserstoffgas erhitzt, bildet es kein Wasser; unter dem Polirstahl giebt es grauen, metallischen Strich, ähnlich dem des Platins. In Königswasser löst es sich leicht und ohne Rückstand auf. Die eigenthümlichen Eigenschaften dieses so beschaffenen Platins sind folgende: Wie Holzkohle absorbirt es Gase und verdichtet sie in seine Poren unter Wärme-Entwickelung. Nachdem man es unter der Glocke der Luftpumpe vermittelst Schwefelsäure von aller Luft und Feuchtigkeit befreit hat, so erhitzt es sich bisweilen bis zum Glühen, wenn man rasch die Luft zutreten lässt. In Berührung mit der Luft veranlasst es die Oxydation nicht allein vom Wasserstoffgas, sondern auch vom Alkoholdampf, und wird sogleich glühend, wenn man es auf einen mit Alkohol befeuchteten Körper fallen lässt. Den flüssigen Alkohol, wo-

mit es getränkt ist, entzündet es nicht, veranlasst aber seine Oxydation auf Kosten der Luft in der Art, dass daraus Essigsäure und eine eigene ätherische Flüssigkeit, das sogenannte Acetal, entstehen, welche beide beständig abdunsten.

Die Eigenschaft des fein zertheilten Platins, unter Wärme-Entwickelung Gase zu condensiren, scheint zu seiner Fähigkeit, brennbare Gase zu entzünden, beizutragen; dass sie indessen nicht die einzige Ursache davon sei, beweist seine Wirkung auf den flüssigen Alkohol. Diese Wirkung ist zuerst von Edmund Davy entdeckt worden; es scheint aber, dass das Platin, dessen er sich bediente, und welches er durch Kochen von salpetersäurehaltigem, concentrirtem schwefelsauren Platinoxyd mit Alkohol erhielt, eine unbekannte Verbindung des Metalls mit Sauerstoff, Stickstoff und einer brennbaren ätherischen Substanz gewesen sei. Döbereiner verdankt man eine vollständigere Untersuchung dieser Umwandlung des Alkohols in Essigsäure. Zeise lehrte die Bereitungsmethode eines mit denselben Eigenschaften begabten Pulvers kennen, welches er durch Kochen von Platinchlorür mit Alkohol erhielt, und in welchem das fein zertheilte Platin mit anderen Produkten der Operation gemengt enthalten ist. Eine noch leichtere Art, das Platin auf nassem Wege zu reduciren, ist von Döbereiner angegeben worden, und besteht darin, dass man kalihaltiges Platinoxyd, dessen Darstellung weiter unten angegeben ist, mit Ameisensäure übergiesst und so lange damit digerirt, als noch ein neuer Zusatz von Säure die Entwickelung von Kohlensäuregas veranlasst. Die Reduction geht anfangs unter heftigem Aufbrausen vor sich. Nach dem Auswaschen und Trocknen besitzt dieses Platinpulver ausgezeichnet und lange anhaltend das Vermögen, das Wasserstoffgas zu entzünden; aber auf Alkohol oder Aether wirkt es wenig oder gar nicht. Liebig endlich verdankt man die genaue Erforschung der Wirkungsweise der Präparate von Davy und Zeise.

Eine fernere Aehnlichkeit des Platins mit dem Osmium, Iridium und Palladium besteht darin, dass alle Verbindungsstufen, welche diese Metalle gemeinschaftlich haben, die nämliche Krystallform annehmen, also isomorph sind. Ausserdem hat das Platin absolut dieselbe Verbindungscapacität wie das Iridium, so dass Platinoxydul und Platinoxyd, Platin-

chlorür und Platinchlorid, genau dieselbe procentische Zusammensetzung haben, wie die entsprechenden Verbindungen von Iridium.*) Das Platin bildet aber nicht dieselbe Anzahl von Verbindungen wie letzteres.

Das Platin ist in allen Säuren, das Königswasser ausgenommen, unlöslich. Auf nassem Wege lässt es sich durch Schmelzen mit kaustischem Kali oder Salpeter oxydiren.

Das Atomgewicht des Platins ist genau dasselbe, wie das des Iridiums, nämlich 1233,499. Das Platinatom wird mit Pt bezeichnet.

Platinoxyde. Mit Gewissheit sind nur zwei Oxydationsstufen vom Platin bekannt, nämlich das Platinoxydul und das Platinoxyd. — 1. *Platinoxydul.* Man erhält es als ein schwarzes Pulver durch Digestion des Platinchlorürs mit kaustischem Kali. Das überschüssige Alkali löst einen Antheil des Oxyduls auf und bekommt davon eine grüne Farbe, die so tief werden kann, dass die Flüssigkeit wie Dinte aussieht; durch Schwefelsäure kann das Oxydul aus dieser Auflösung niedergeschlagen werden. Das schwarze Pulver ist *Platinoxydulhydrat.* Beim Erhitzen giebt es zuerst Wasser, dann Sauerstoffgas und hinterlässt metallisches Platin. Mit brennbaren Stoffen erhitzt, detonirt es schwach. Von Säuren wird es langsam zu Platinoxydulsalzen aufgelöst, deren Farbe bräunlich grün ist. Das Platinoxydul besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Pt}$, sein Atom wiegt 1333,499, und es enthält 92,5 proc. Platin und 7,5 proc. Sauerstoff.

2. *Platinoxyd.* Es ist schwierig, dieses Oxyd in völlig isolirtem Zustande zu erhalten; denn wendet man bei der Zersetzung des Platinchlorids mit Alkali nicht einen Ueberschuss des letzteren an, so erhält man gewöhnlich ein basisches Salz; herrscht aber das Alkali vor, so bildet sich eine Verbindung desselben mit dem Oxyd. Reiner erhält man es, wenn man die wässrige Lösung von schwefelsaurem Platinoxyd mit salpetersaurer Baryterde zersetzt, wobei sich schwefelsaure Baryterde und salpetersaures Platinoxyd bilden, aus welchem letzteren man die Hälfte des Platinoxyds mit kaustischem Natron niederschlagen kann. Setzt man mehr Alkali

*) Dieselben Verhältnisse existiren zwischen Nickel und Kobalt, zwischen Tellur und Antimon.

hinzu, so schlägt sich ein, beim Trocknen weiss werdendes, basisches Salz nieder. Jener Niederschlag ist *Platinoxydhydrat;* es ist röthlich braun, voluminös, völlig ähnlich dem durch Ammoniak gefällten Eisenoxydhydrat. Beim Trocknen schrumpft es sehr zusammen, ohne dass aber seine Farbe viel dunkler wird. In einem Destillationsgefässe erhitzt, verliert es zuerst sein Wasser und wird schwarz, darauf den Sauerstoff und hinterlässt metallisches Platin.

Das Platinoxyd verbindet sich mit den Säuren und bildet damit besondere Sauerstoffsalze, die gelb oder roth sind; nur wenige davon sind untersucht. Ferner hat es zu den Basen entschiedene Verwandtschaft, und bildet mit den Alkalien, den alkalischen und den eigentlichen Erden, so wie mit mehreren Metalloxyden unlösliche Verbindungen. Um die Verbindung des Platinoxyds mit Kali darzustellen, vermischt man das Kalium-Platinchlorid mit einem Ueberschuss von Kalihydrat, befeuchtet das Gemenge ein wenig, so dass die Masse beim Erhitzen schmilzt, und erhitzt sie allmälig bis zum dunklen Rothglühen. Nach dem Erkalten ist sie zinnoberroth. Das überschüssige Alkali und das Chlorkalium zieht man mit Wasser aus, worin sich nur Spuren von Oxyd auflösen, und wäscht den Rückstand auf dem Filtrum mit Wasser aus. Die so erhaltene Verbindung sieht wie Rost aus. Beim Auswaschen geht sie leicht durch das Filtrum, indem sie mit reinem Wasser eine gelbliche Milch bildet; der grösste Theil bleibt jedoch auf dem Filtrum. Sie enthält 7 proc. Kali, welches sich nicht mit Wasser auswaschen lässt. In Chlorwasserstoffsäure löst sie sich langsam aber vollständig auf. Von Schwefelsäure und Salpetersäure scheint sie nicht aufgelöst werden zu können; die Säuren ziehen aber das Alkali aus, welches durch eine gewisse Menge der angewendeten Säure ersetzt wird. Erhitzt man die Verbindung in Destillationsgefässen bis zum anfangenden Glühen, so verliert sie die Hälfte ihres Sauerstoffs, und hinterlässt eine dunkelgefärbte Verbindung von Kali mit Platinoxydul. Mit brennbaren Körpern detonirt sie heftig.

Die Verbindung des Platinoxyds mit dem Ammoniak ist explodirend und wird *Knallplatin* genannt. Sie ist von Ed. Davy entdeckt worden, und wird auf folgende Art dargestellt: Man löst schwefelsaures Platinoxyd in Wasser auf,

und schlägt es durch Ammoniak nieder. Der Niederschlag ist ein basisches Doppelsalz, welches man durch Digestion mit einer verdünnten Auflösung von Natronhydrat zersetzt; die Verbindung des Platinoxyds mit Ammoniak bleibt alsdann rein zurück. Nach dem Auswaschen und Trocknen ist sie ein dunkelbraunes Pulver, welches erst bei $+214^0$ explodirt, aber mit derselben Heftigkeit, wie das Knallgold. Sie explodirt aber weder durch den elektrischen Funken, noch durch Stoss. Sie absorbirt nicht das Ammoniakgas. Von Schwefelsäure wird sie mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst; Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure sind ohne Wirkung darauf. In Chlorwasserstoffsäuregas verwandelt sie sich nach und nach in Platinsalmiak.

Das Platinoxyd enthält 86,05 proc. Platin und 13,95 proc. Sauerstoff; oder das Metall ist darin mit doppelt so viel Sauerstoff als im Oxydul verbunden. Es besteht aus 1 At. Platin und 2 Atom Sauerstoff, $\ddot{Pt}$, und sein Atom wiegt 1433,499.

In den Abschnitten vom Osmium und vom Iridium haben wir eine intermediäre Oxydationsstufe kennen gelernt, welche zwischen dem Oxydul und dem Oxyd des Osmiums, und dem Oxydul und Oxyd des Iridiums liegt. Es ist natürlich zu vermuthen, dass auch das Platin ein *Sesquioxydul* habe. Nach Ed. Davy's Angabe bleibt, bei der Zersetzung des Knallplatins durch kochende Salpetersäure, ein Platinoxyd zurück, dessen Zusammensetzung einem solchen intermediären Oxyd entspräche. Wenn man Platin lange und stark mit Kalihydrat oder Salpeter glüht, so erhält man ein grünlichgelbes Oxyd, aus welchem man bis zu einem gewissen Grade das Kali auswaschen kann. Dieses Oxyd ist aber selten frei von metallischem Platin, welches beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure zurückbleibt. Unterwirft man die Verbindung von Platinoxyd und Kali einem erneuerten und starken Glühen mit Kalihydrat, so erhält man ein viel dunkler gefärbtes Platinoxyd-Kali, welches sich nach dem Auswaschen mit Wasser vollständig in erwärmter Chlorwasserstoffsäure auflöst. Mit Chlorkalium vermischt, giebt die Auflösung zuerst viel Kalium-Platinchlorid, und alsdann nach dem Abdampfen ein rothes prismatisches Salz, welches Kalium-Platinchlorür ist. Offenbar also enthält das erhaltene Oxyd mehr

Sauerstoff, als das Platinoxydul, und weniger als das Platinoxyd; allein bei den Analysen, die ich versuchte, konnte ich das Platinchlorür niemals in einer bestimmten und unveränderlichen Proportion zum Platinchlorid finden; stets sah ich, dass sich das Ganze wie ein unbestimmtes Gemenge von Platinoxydul und Platinoxyd verhielt. Das Vorhandensein eines Platinsesquioxyduls ist also noch zweifelhaft.

Platin und Wasserstoff. Es ist nicht ganz entschieden, ob sich das Platin mit Wasserstoff verbinden könne; indessen scheint es durch die Körper, die man durch folgende Prozesse erhält, wahrscheinlich zu werden: Man schlägt durch Ammoniak ein Gemenge von Platinchlorid und Eisenchlorid nieder, wäscht den Niederschlag gut aus, trocknet ihn und reducirt ihn bei anfangender Glühhitze in einem Strom von Wasserstoffgas. Das reducirte Metall wird sogleich in Chlorwasserstoffsäure geworfen; nachdem sich das Eisen beim Digeriren aufgelöst hat, bleibt ein schwarzer, nicht metallisch aussehender Körper zurück. Nach dem Trocknen in Berührung mit Alkohol gebracht, wird er nicht glühend; erhitzt man ihn aber für sich, so fängt er noch weit unter dem Glühen Feuer und detonirt schwach, indem er umhergeworfen wird. In verschlossenen Gefässen zersetzt er sich ohne Detonation.

Schmilzt man Platin mit Kalium zusammen und behandelt die Legirung mit Wasser, welches das Kalium oxydirt und auflöst, so scheidet sich das Platin in schwarzen Schuppen ab. Diese Substanz verhält sich analog der vorhergehenden Verbindung, und wurde von Humphry Davy als ein Wasserstoff-Platin betrachtet. In der That scheinen diese Körper Wasserstoff zu enthalten, und gewiss verdienen sie näher untersucht zu werden. Bei Beschreibung der Aetherarten werde ich zeigen, dass sich sowohl das Platin, als sein Oxydul, Chlorür und Chlorid, mit Kohlenwasserstoff verbinden können, und es ist wahrscheinlich, dass in den Präparaten, die durch Reduction des Platins mit Alkohol dargestellt sind, mehr oder weniger von einer solchen Kohlenwasserstoff-Verbindung enthalten sei.

Schwefelplatin. Das Platin vereinigt sich auf trocknem und auf nassem Wege mit dem Schwefel. Erhitzt man sehr fein zertheiltes Platin in Schwefelgas, so geht die Vereini-

gung unter Feuererscheinung vor sich; selten aber ist die Verbindung gesättigt. Sie ist grau und metallisch glänzend. Wir kennen vom Platin nur zwei Schwefelungsstufen:

1. *Platinsulfuret.* Um es zu erhalten, reibt man Platinsalmiak genau mit Schwefel zusammen, und erhitzt das Gemenge in einer Retorte, bis aller Salmiak und überschüssige Schwefel ausgetrieben ist. Das zurückbleibende Schwefelplatin ist grau und metallisch, ähnlich dem reinen Platin. Auf nassem Wege erhält man es durch Zersetzung des Platinchlorürs mit einem Sulfhydrat. Nach dem Auswaschen kann es ohne Zersetzung getrocknet werden. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt der Schwefel und das Platin bleibt zurück. Es besteht aus 1 At. Platin und 1 At. Schwefel, $\acute{P}t$, sein Atom wiegt 1434,664, und es enthält 85,98 proc. Platin und 14,02 Schwefel.

2. *Platinbisulfuret.* Man löst Platinchlorid in Wasser und lässt die Auflösung tropfenweise in ein Sulfhydrat fallen; oder man zersetzt eine Auflösung von Natrium-Platinchlorid durch Schwefelwasserstoffgas. (Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine gewöhnliche Platinauflösung, so bildet sich ein Niederschlag, der beim Erhitzen partiell detonirt.) Das Bisulfuret ist dunkelbraun und wird nach dem Trocknen schwarz. Lässt man es an der Luft trocknen, so oxydirt sich ein Theil seines Schwefels zu Schwefelsäure, und es entsteht eine so grosse Menge von letzterer, dass das Sulfuret feucht bleibt, und das Papier, worauf man es trocknen will, von Schwefelsäure verkohlt wird. Beim Trocknen im leeren Raum über Schwefelsäure erleidet es keine Veränderung. Bei der Destillation verliert es in anfangender Glühhitze die Hälfte seines Schwefels, und verwandelt sich in Platinsulfuret. — Bringt man, nach Döbereiner's Angabe, lufttrocknes Platinbisulfuret in Kohlenoxydgas, so wird dieses zersetzt, es verbindet sich die Hälfte des Kohlenstoffs mit dem Schwefelplatin und das Gas verwandelt sich, indem es sich um die Hälfte seines Volumens vermindert, in Kohlensäuregas. Nach desselben Angabe sollen sich die beiden Kohlenwasserstoffgase damit in Essigsäure verwandeln, und zwar ohne Mitwirkung der Luft. Wie diess zugehe, hat er nicht zu erklären gesucht.

Die beiden Verbindungen des Platins mit Schwefel sind

Schwefelbasen, doch verbindet sich das Bisulfuret auch mit elektropositiveren Schwefelbasen, woher es kommt, dass es sich, wiewohl in geringer Menge, in den kaustischen und kohlensauren Alkalien, so wie in den Sulfhydraten und alkalischen Schwefelbasen, auflöst. Die Auflösungen sind dunkelbraun, und bei Zusatz einer Säure schlägt sich das Bisulfuret mit kastanienbrauner Farbe nieder. Das Bisulfuret löst sich mit Hülfe der Wärme in concentrirter Salpetersäure auf und verwandelt sich in schwefelsaures Platinoxyd. Es besteht aus 1 Atom Platin und 2 At. Schwefel, $\overset{''}{Pt}$, sein At. wiegt 1635,829, und es enthält 75,41 proc. Platin und 24,59 Schwefel.

Phosphorplatin. Mit Phosphor verbindet sich das Platin leicht unter denselben Umständen, wie mit dem Schwefel. Es wird dabei spröde und leicht schmelzbar. Man verdirbt oft Platintiegel, wenn phosphorsaure Salze bei einer höheren Temperatur darin behandelt werden und zufällig Kohle hineinfällt. Das Phosphorplatin ist silberweiss, hart, krystallinisch im Bruch und schmilzt leichter als Silber. Ed. Davy giebt an, dass man Platin mit Phosphor im Maximum verbunden erhalte, wenn Platinsalmiak, mit Phosphor gemengt, erhitzt wird, und dass man dieselbe Verbindung im Minimum bekomme, wenn das Platin als Pulver, mit Phosphor gemischt, im luftleeren Raume erhitzt wird. Im ersten Falle würde es 30, und im letzteren 17,5 proc. Phosphor enthalten. Aber diese ungleichen Proportionen hängen von der Temperatur ab, und können nicht als bestimmte Verbindungen angesehen werden. Er glaubt gefunden zu haben, dass die Krystallform des geschmolzenen Phosphorplatins cubisch sei. Pelletier schlug vor, bei der Bearbeitung des Platins den Phosphor in der Art anzuwenden, wie ich es vom Arsenik erwähnt habe.

Borplatin. Borplatin soll, nach Collet Descotils, erhalten werden, wenn Platin mit Borax und Kohle zusammengeschmolzen wird. Die Verbindung ist hart, spröde und etwas krystallinisch, und giebt beim Auflösen in Königswasser Borsäure.

Kieselplatin. Man glaubte eine Zeit lang, nach Collet Descotil's Angabe, Platin könne sich mit Kohlenstoff verbinden und werde dadurch leichter schmelzbar. Er fand,

dass es bis 3 proc. Kohlenstoff enthalten könne. Aber Boussingault hat gezeigt, dass es nicht mit Kohlenstoff, sondern mit Kiesel verbundenes Platin sei. Collet Descotil's Angabe veranlasste mich, den Versuch zu machen, geschmeidiges Platin dadurch darzustellen, dass ich es, mit Kohlenpulver gemengt, schmolz, und die Kohle nachher in offener Luft zu verbrennen versuchte, nach demselben Princip, wie man geschmeidiges Eisen darstellt; diess gelang jedoch nicht. Das Platin wurde zwar zum Schmelzen gebracht, aber es ward nie geschmeidig. Es hatte ein spec. Gewicht von 18,3, war sehr hart und körnig. Boussingault hatte 17,7 eigenth. Gewicht gefunden. Seine Angabe veranlasste mich darauf, das vermeintliche Kohlenplatin zu untersuchen, und ich fand dann, dass es in hohem Grade mit Kiesel verbunden war, so dass es sich bei der Auflösung in Königswasser bald mit einer so dicken Rinde von Kieselsäure bedeckte, dass die Auflösung davon gehemmt wurde. Es hatte diesen Kiesel aus der Asche der zugesetzten Kohle und aus dem Tiegel aufgenommen. Was man also bisher für Kohlenplatin hielt, ist in der That Kieselplatin gewesen, und nach Boussingault kann man Platin mit kieselfreier Kohle nicht zum Schmelzen bringen. Dass es aber doch ein Kohlenplatin gebe, sieht man öfters zu seinem Missvergnügen bei chemischen Versuchen, wenn man Platintiegel in der Flamme der Weingeistlampe erhitzt, und sie so tief in die Flamme einsetzt, dass sie sich mit Russ bedecken. Dieser Russ ist Kohlenplatin, welches nach Verbrennung der Kohle ein aufgelockertes Platin von dunkelgrauer Farbe zurücklässt, welches man wegscheuern muss.

Platinlegirungen. Das Platin verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. In richtigen Proportionen damit gemengt, verbindet es sich mit mehreren derselben mit einer oft sehr intensiven Feuererscheinung. Fox fand, dass bei Zusammenschmelzung von Platin mit Zinn, Antimon, Zink oder Blei die Masse sich zum völligen Glühen erhitzt. Werden Bleche von Blei und Platin zusammengerollt und in dem einen Ende zum Glühen gebracht, so erhitzt sich die Masse in dem Augenblicke der Verbindung, so dass sie umhergeworfen wird.

Das Platin hat grosse Verwandtschaft zum *Kalium,* welches

welches bei einer höheren Temperatur davon aufgenommen wird. Wenn man die Legirung mit Wasser behandelt, so werden, wie oben erwähnt ist, kleine schwarze Schuppen abgeschieden, die, nach Davy, eine Verbindung von Platin mit Wasserstoff sind.

Platin, so wie es durch Zersetzung des Platinsalmiaks erhalten wird, verbindet sich mit *Arsenik* unter Feuererscheinung und schmilzt. Von 1 Th. Platin, mit 1 Th. Arsenik zusammengeschmolzen, erhält man 1⅓ Th. Arsenikplatin.

Mit *Molybdän* giebt das Platin, zu gleichen Theilen, eine hellgraue, spröde, metallglänzende und im Bruche dichte Masse. 1 Th. Platin mit 4 Th. Molybdän wird blaugrau, hart, spröde und körnig im Bruche.

Mit *Wolfram* erhält man eine spröde, graue Metallmasse.

Mit *Antimon* giebt Platin eine harte, spröde und feinkörnige Metallmasse, woraus der grösste Theil des Antimons im Feuer weggebrannt werden kann. Fox hat vorgeschlagen, das Platin dadurch in dichten Zustand zu bringen, dass man es mit Antimon zusammenschmilzt, dieses letztere alsdann, wie beim Golde erwähnt wurde, durch Rösten wieder austreibt, und die zurückbleibende Platinmasse zusammenschmiedet.

Die Legirung von Platin mit *Iridium* ist vollkommen geschmeidig, wenn die Menge des letzteren höchstens nur einige Procent beträgt; dieses Gemische ist viel härter, als das reine Platin, und widersteht viel besser der Wirkung des Feuers und der Reagentien. Es eignet sich ganz vorzüglich zu chemischen Geräthschaften. Ein grösserer Iridium-Gehalt macht das Platin brüchig, so dass es bei der Bearbeitung mit dem Hammer reisst, und eine Legirung aus gleichen Theilen der Metalle ist ganz spröde, lässt sich aber zu einer Masse zusammenschweissen.

Mit *Zink* schmilzt das Platin zu einem sehr leichtflüssigen, blaugrauen Gemische zusammen, welches so spröde ist, dass es leicht pulverisirt werden kann. Das Zink wird bei einer höheren Temperatur verbrannt, aber der ganze Zinkgehalt kann, wegen der Schwerschmelzbarkeit der rückständigen, weniger zinkhaltigen Masse, auf diese Art nicht abgeschieden werden.

Zinn giebt mit Platin ein hartes, sprödes und grobkör-

niges Gemische. Ein geringer Zusatz von Platin ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Zinns zu vermindern.

Platin verbindet sich sehr leicht mit dem *Blei*; man braucht nur geschmolzenes Blei in einen Platintiegel zu giessen, so löst es während der Abkühlung eine gute Portion des Tiegels auf.

Mit *Wismuth* kann es auch zusammengeschmolzen werden; durch Saigerung kann man einen Theil des Wismuths wieder abscheiden.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Platin leicht. Eine Mischung von gleichen Theilen ist hellroth und ungeschmeidig; $1/_{26}$ Platin giebt dem Kupfer eine rosenrothe Farbe und einen feinkörnigen Bruch. Das Gemische ist geschmeidig und hält sich besser in der Luft, als reines Kupfer. Nach einer Angabe von Clarke geben gleiche Theile Kupfer und Platin ein goldgelbes, geschmeidiges Gemische. Von 7 Th. Platin, 16 Th. Kupfer und 1 Th. Zink erhielt Cooper ein goldgelbes Metallgemische (S. bei Zink).

Mit gleichen Theilen *Nickel* giebt Platin eine schmelzbare, blassgelbe Legirung, welche starke Politur annimmt und die Eigenschaft des Nickels, dem Magnete zu folgen, beibehält. Mit *Kobalt* giebt es ebenfalls eine schmelzbare Verbindung.

Das geschmiedete Platin wird nicht von *Quecksilber* angegriffen, aber das nach der Zersetzung des Ammonium-Doppelsalzes zurückbleibende verbindet sich bei einer etwas erhöheten Temperatur leicht damit, wobei die Masse sich erhitzt. Das Amalgam ist butterähnlich, zähe und wird allmälig härter.

Mit *Silber* schmilzt das Platin zu einem schwerflüssigen Gemische, das die Geschmeidigkeit des Silbers bedeutend verloren hat, und durch Saigerung zum Theil zersetzt werden kann. Ein geringer Zusatz von Platin giebt dem Silber mehr Festigkeit, aber schon 7 proc. macht es weniger streckbar und benimmt dem Silber einen Theil seiner weissen Farbe. Wenn die Einmischung von Platin mehr als 5 proc. ausmacht, so treibt das Silber bei der Cupellirung wenig oder schwach und blickt gar nicht. Wenn die Legirung von Platin und Silber durch Salpetersäure aufgelöst wird, so ist Platin immer in der Auflösung in dem Grade

enthalten, dass man diese Eigenschaft benutzen kann, um platinhaltiges Gold zu scheiden; man schmilzt es mit Silber zusammen, worauf sich das Platin mit dem Silber in Salpetersäure auflöst.

Die Unveränderlichkeit des Platins im Feuer, seine Unauflöslichkeit in den meisten Säuren, seine Eigenschaft, in geschmiedetem Zustande nicht vom Schwefel oder Quecksilber angegriffen zu werden, machen es vor anderen Metallen zu Kochgefässen und zu verschiedenen chemischen Geräthschaften, besonders zu Tiegeln, anwendbar. Es ist etwas theuer, jedoch weit weniger als Gold, und kommt im verarbeiteten Zustande ungefähr dem Werthe von 4½ mal so viel 14löthigem Silber gleich. Wenn man in Platingefässen arbeitet, muss man, um sie unbeschädigt zu erhalten, Folgendes beachten: *a)* dass man Mischungen, die Chlor entwickeln können, nicht darin behandelt; *b)* dass man Salpeter oder kaustisches Alkali nicht darin schmilzt, welche, auch wenn die Luft ausgeschlossen wird, Platinoxydul bilden, das mit schwarzgrüner Farbe im Alkali aufgelöst wird, und in offener Luft die vorher erwähnte, höhere Oxydationsstufe bilden; *c)* dass man darin keine solche Mischungen glüht, worin ein Metall oder Phosphor reducirt werden kann, z. B. keine Metallsalze, die Pflanzensäuren enthalten, denn die Metalle verbinden sich dann mit dem Platin, und wenn sie mit Säuren ausgezogen werden, folgt das Platin mit, und es entsteht eine Grube im Tiegel; *d)* dass man beim Glühen von Metalloxyden den Tiegel nicht bis zum Weissglühen kommen lässt, wenn er solche Oxyde enthält, die zum Sauerstoff schwächere Verwandtschaft haben; z. B. Oxyde von Blei, Wismuth, Kupfer, Kobalt, Nickel, Antimon; denn diese Oxyde, die für sich nicht reducirt werden, nehmen jetzt, in Berührung mit dem weissglühenden Platin, metallische Form an und legiren die innere Seite des Metalls. Obschon das fremde Metall, durch abwechselndes gelindes Glühen und Behandlung mit Säuren, ausgezogen werden kann, so hat doch jetzt die inwendige Seite des Tiegels eine solche Porosität, dass man ihn als verdorben ansehen kann; *e)* dass man, wenn der Tiegel stark geglüht wird, die Kohlen nicht damit in Berührung kommen lässt, denn nach und nach wird das Metall davon, durch die gemeinschaftliche Einwir-

kung der Asche und der Kohlen, mehr und mehr mit Kiesel verbunden, und nachdem der Tiegel einige Jahre im Gebrauch gewesen ist, fängt er an, spröde zu werden und bekommt Risse.

Risse in Platintiegeln können mit Gold ausgefüllt werden, aber man darf einen solchen Tiegel nicht zu stark glühen, denn dann zieht sich das Gold in's Platin hinein, und der Riss öffnet sich leicht wieder. Um Risse und Löcher auszubessern, kann man, nach dem Vorschlage von Marx, die Eigenschaft des Platins zu schweissen, benutzen. Man nagelt über den Riss oder das Loch einen kleinen Platinstreifen, nachdem man die Oberfläche sowohl des letzteren als des Tiegels wohl gereinigt hat, erhitzt dann den Tiegel bis zum Weissglühen und hämmert die Stelle gelinde, jedoch so, dass keine Formveränderung entsteht. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Verfahrens ist der Platinstreifen vollkommen festgeschweisst.

Das meiste Platin wird zu den grossen Destillationsgefässen, in welchen in den Schwefelsäure-Fabriken die Schwefelsäure concentrirt wird, so wie zu grossen Auflösungsgefässen bei einer Art der Silberscheidung verarbeitet. In Russland wird daraus eine courante Münze geprägt. Auch hat man angefangen, kupferne Kochgefässe mit Platin zu plattiren. Cooper hat gezeigt, dass der Niederschlag, den man aus einer Platinauflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält, nach dem Trocknen und der Sublimation des mitgefällten Quecksilberchlorürs, mit gewöhnlichem Strass oder Fluss das reinste schwarze Email giebt. Der Platinschwamm wird jetzt ziemlich allgemein bei den Wasserstoffgas-Zündmaschinen zum Anzünden des Gases gebraucht. Damit er sein Zündvermögen behalte, muss er gut vor Staub und gewissen Ausdünstungen, namentlich Ammoniakdämpfen, verwahrt werden, indem er dadurch sehr bald seine zündende Kraft verliert, die endlich nur für einige Stunden durch Glühen wieder herzustellen ist.

5. Palladium.

Das Palladium ist in geringer Menge im Platinerz enthalten; sie variirt zwischen ⅓ und 1 proc. In fast reinem, gediegenem Zustand, in besonderen kleinen Körnern von

faseriger, anscheinend auseinanderlaufender Textur, ist es von Wollaston in einem brasilianischen Platinsande gefunden worden. Zinken und E. Bennecke haben dasselbe, in Begleitung von gediegenem Gold und Selenblei, neuerlich bei Tilkerode auf dem Harz entdeckt.

Das Palladium ist im J. 1803 von Wollaston entdeckt worden, welcher, ohne seinen Namen zu nennen, eine gewisse Quantität davon dem Mineralienhändler Forster zu London zum Verkauf übergab. Man hatte verschiedene Muthmaassungen über die Natur und den Ursprung des neuen Körpers; indessen schien man ziemlich allgemein anzunehmen, dass das neue Metall eigentlich ein Produkt der von Mussin-Puschkin vorgeschlagenen Methode sei, Platin mit Hülfe des Quecksilbers zu bearbeiten. Chenevix erklärte, er habe Palladium künstlich dargestellt, dadurch, dass er die gemischten Auflösungen von Quecksilber und Platin mit schwefelsaurem Eisenoxydul gefällt und den Niederschlag geschmolzen habe. Allein seine Methode gelang keinem Anderen, und es ist nachher bekannt geworden, dass er bei dem Schmelzen der Niederschläge Kohlenpulver und Borax angewendet hatte, und dass das, was er für Palladium hielt, nichts Anderes als eine Verbindung von Platin mit Kiesel und Bor war. Endlich gab Wollaston folgende Darstellungs-Methode dieses bis dahin problematisch gewesenen Metalles an: Man löst Platinerz in Königswasser auf, dampft von der Auflösung alle freie Säure ab, oder neutralisirt sie sehr genau mit kaustischem Natron, und mischt alsdann so lange von einer Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Zuweilen fällt anfangs nichts nieder und der Niederschlag bildet sich erst nach einiger Zeit. Hierdurch wird das Palladium allein niedergeschlagen, denn die Verbindungen der übrigen Metalle zersetzen sich mit dem Quecksilbersalz nicht. Der Niederschlag, welcher blassgelbes Cyanpalladium ist, giebt bei starker Glühhitze reines metallisches Palladium. Auf diese Weise erhält man aus dem Platinsande ungefähr ½ proc. Palladium.

Um aus der Auflösung des Platinerzes, aus welcher der grösste Theil des Platins durch Chlorkalium oder Salmiak gefällt worden ist (pag. 228), das Palladium zu erhalten, verfährt man folgendermaassen: Nachdem man diese Flüssig-

keit durch Zumischung von Chlorwasserstoffsäure sauer gemacht hat, stellt man reines Eisen oder Zink hinein, wodurch alle aufgelösten Metalle niedergeschlagen werden, und Eisen dafür aufgelöst wird. Die gefällten Metalle digerirt man mit Chlorwasserstoffsäure, wäscht sie alsdann gut aus, und löst sie in Königswasser auf. Diese Auflösung enthält nun Platin, Iridium, Rhodium, Palladium und Kupfer. Man neutralisirt sie so genau wie möglich mit kohlensaurem Natron und giesst dann eine Auflösung von Quecksilbercyanid hinzu. Nach einigen Augenblicken bildet sich ein weisslicher Niederschlag von Palladiumcyanür, den man auf dem Filtrum auswäscht. In reinem Zustande ist es farblos, aber auf die eben erwähnte Art erhalten, hat es gewöhnlich einen grünlichen Stich, was von ein wenig mit niedergeschlagenem Kupfer herrührt. Um dieses letztere zu entfernen, welches auch in dem nach Wollaston's Verfahren enthaltenen Niederschlag enthalten ist, verbrennt man das Cyanür, löst das Metall wieder in Königswasser auf, setzt zu der Flüssigkeit 1½ mal so viel Chlorkalium, als man Palladium aufgelöst hat, und verdampft zur Trockne, indem man zuletzt ein wenig Königswasser zugiesst. Es bildet sich ein dunkelrothes Doppelsalz von Palladiumchlorid mit Chlorkalium, welches in Alkohol unlöslich ist. Man pulvert es und wäscht es mit Alkohol ab, welcher das Kalium-Kupferchlorid auflöst. Um aus dem zurückbleibenden Doppelsalz das Palladium zu erhalten, setzt man es in einem Porzellantiegel einer heftigen Hitze aus; weniger stark braucht man es zu erhitzen, wenn man es zuvor mit Salmiak vermischt hat.

Das Palladium ist fast eben so strengflüssig wie das Platin, es lässt sich aber leichter schweissen (siehe Palladiumsulfuret). Im Aeussern hat es die grösste Aehnlichkeit mit dem Platin; es ist sehr geschmeidig. Das spec. Gewicht des geschmolznen Palladiums ist 11,3, das des gewalzten 11,8. Zum Sauerstoff hat es eine schwache Verwandtschaft und bleibt auch beim Weissglühen metallisch. In einer gewissen Temperatur läuft es mit bläulicher Farbe an, aber bei einer höheren wird es wieder metallisch. Auf der positiven Seite in der elektrischen Säule wird es nicht oxydirt, und im Kochen mit concentrirter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure wird es höchst unbedeutend angegriffen;

jedoch ertheilt es diesen Säuren eine mehr oder weniger rothe Farbe. Von Salpetersäure wird es mit braunrother Farbe aufgelöst; die Säure wird in salpetrige Säure verwandelt, und man sieht kein Stickoxydgas sich entwickeln, wenn man die Flüssigkeit nicht erhitzt, wodurch alsdann die salpetrige Säure zersetzt wird. Von Königswasser wird es leicht aufgelöst. Von einer Auflösung von Jod in Alkohol, welche man auf Palladium eintrocknet, wird dasselbe schwarz; Platin dagegen wird davon nicht angegriffen, wodurch man beide Metalle, wenn sie bereits verarbeitet sind, von einander unterscheiden kann.

Das Atom des Palladiums wiegt 665,899 und wird mit Pd bezeichnet.

Palladiumoxyde. Das Palladium hat zum Sauerstoff grössere Verwandtschaft als das Platin, und bildet zwei isolirt darstellbare Oxyde. Seine Eigenschaft, beim Erhitzen blau anzulaufen, beruht ohne Zweifel ebenfalls auf einer Oxydation; indessen habe ich pulverförmiges Palladium bis zum Blauwerden in Sauerstoffgas erhitzt, ohne aber dabei eine bemerkbare Gewichtszunahme finden zu können. Der blaue Anlauf kann also nur in einer höchst oberflächlichen Oxydation bestehen, zeigt aber doch immer das Vorhandensein eines blauen Palladiumoxyds an.

1. *Palladiumoxydul.* Dieses ist das schon seit längerer Zeit bekannt gewesene Oxyd des Palladiums. Man erhält es, wenn man das Metall in Salpetersäure auflöst, die Auflösung zur Trockne verdampft, und das Salz gelinde glüht. Das Oxyd bleibt als eine schwarze Masse zurück, welche von Säuren sehr schwierig und langsam aufgelöst wird. Man kann es auch erhalten, wenn man ein Palladiumsalz mit kohlensaurem Kali vermischt, und das Gemenge bis zum anfangenden Glühen erhitzt. Bei nachheriger Auflösung der Salzmasse bleibt das Oxydul rein zurück. Auf nassem Wege erhält man *Palladiumoxydulhydrat*, wenn man ein aufgelöstes Palladiumoxydulsalz durch überschüssiges kohlensaures Kali oder Natron zersetzt; unter Entwickelung von Kohlensäuregas schlägt sich das Hydrat mit einer sehr dunklen, bräunlichen Farbe nieder. Bei gelindem Glühen verliert es sein Wasser, und erst bei starker Glühhitze wird es reducirt. Durch kaustisches Alkali lässt es sich nicht darstellen; der

dadurch bewirkte Niederschlag ist ein basisches Salz, welches sich in überschüssigem Alkali zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Es ist sehr schwierig, das Palladium durch Glühen mit Kalihydrat und Salpeter zu oxydiren; das sich bildende Oxyd ist nicht zum Maximum oxydirt, sondern ist Oxydul. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ein Palladiumsesquioxydul hervorzubringen. Das Palladiumoxydul besteht aus 1 Atom Palladium und 1 At. Sauerstoff, $\dot{P}d$, sein Atom wiegt 765,899, und es enthält 86,94 proc. Palladium und 13,06 Sauerstoff.

2. *Palladiumoxyd.* Um es darzustellen, giesst man auf trocknes Kalium-Palladiumchlorid (denn beim Auflösen in Wasser zersetzt sich dieses Salz) eine Auflösung von Kalihydrat oder von kohlensaurem Kali im Ueberschuss, mit der Vorsicht, immer nur eine kleine Menge auf einmal hinzuzufügen und das Gemenge wohl umzurühren. Es scheidet sich dann ein gelblich-brauner Körper ab, der aus Palladiumoxyd, Wasser und Alkali besteht. Giesst man auf einmal überschüssiges Alkali auf das Palladiumsalz, so löst sich Alles auf; die dunkelbraune Auflösung wird aber alsdann gallertartig uud setzt den grössten Theil des Oxyds ab. Durch Waschen lässt sich dieser Verbindung das Alkali nicht entziehen, und Säuren lösen zugleich auch das Oxyd auf. Kocht man die alkalische Auflösung des Palladiumchlorids, so schlägt sich alles Palladiumoxyd nieder, und der Niederschlag enthält kein Wasser, aber das Oxyd ist darin mit Alkali verbunden. Nach dem Trocknen ist das Hydrat dunkel gelblichbraun, wie Umbra. Mit kochendem Wasser gewaschen, verliert es einen grossen Theil seines Wassers und wird schwarz. Erhitzt man das trockne Hydrat in Destillationsgefässen, so zersetzt es sich mit solcher Heftigkeit, und das Wasser entwickelt sich so heftig zugleich mit der Hälfte des Sauerstoffs, dass die Masse aus dem Gefässe geschleudert wird. Das wasserfreie Oxyd entwickelt ruhig Sauerstoffgas. Ungeachtet des Kaligehaltes löst sich das Palladiumoxyd nur schwierig in Sauerstoffsäuren auf; die Auflösungen sind gelb. Mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure entwickelt es Chlor, während es mit der concentrirten Säure wieder zu Kalium-Palladiumchlorid wird. Das Palladiumoxyd enthält doppelt so viel Sauerstoff als das Oxydul, oder 76,90 proc. Metall

und 23,10 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Palladium und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Pd}$, und sein Atom wiegt 865,899.

Palladiumsulfuret. Das Palladium verbindet sich leicht und unter Feuererscheinung mit dem Schwefel zu einer leichtflüssigen, grauweissen, metallglänzenden und spröden Masse. Geröstet, wird es sehr langsam zersetzt und giebt ein rothbraunes Pulver, welches Palladiumoxydul in Verbindung mit Schwefelsäure zu sein scheint, und welches in Chlorwasserstoffsäure leicht aufgelöst und, stark geglüht, reducirt wird. Wollaston schmolz Schwefelpalladium mit Borax zusammen, um das Palladium, ohne es zu schmelzen, zusammenhängend zu machen. Der Schwefel wurde abgeschieden und das rückständige Metall konnte gehämmert und gewalzt werden. Man erhält Schwefelpalladium auf dem nassen Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von Palladium geleitet wird. Es ist dunkelbraun von Farbe. Das Palladiumsulfuret besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, $\overset{,}{Pd}$, und sein Atom wiegt 867,064. Es enthält 76,80 proc. von ersterem und 23,20 Schwefel.

Ob das Palladium ein Bisulfuret habe, ist nicht untersucht. Man würde es erhalten, wenn das Kalium-Palladiumchlorid in kleinen Antheilen in die Auflösung eines Sulfhydrats gebracht würde. Schwefelwasserstoff allein reducirt das Salz zuerst zu Palladiumchlorür unter Absetzung von Schwefel.

Phosphorpalladium. Es ist eine leichtflüssige Verbindung.

Kohlenpalladium. Mit Kohle lässt sich Palladium nicht zusammenschmelzen, obgleich Kohlenstoff eine sehr grosse Verwandtschaft zu diesem Metalle besitzt. Wöhler hat entdeckt, dass wenn man ein Blech von Palladium in die Flamme einer Weingeistlampe hält, oder wenn man es aufrecht in dieselbe stellt, das Metall davon berusst wird, obgleich Alkohol auf andere Körper keinen Russ absetzt. Lässt man das Metall länger in der Flamme, so wachsen auf den Seiten desselben ähnliche warzenartige Kohlenmassen aus, wie sie sich öfters an den Docht brennender Lichter ansetzen. Nimmt man einen solchen kohligen Auswuchs ab und verbrennt ihn, so hinterlässt er ein feines Skelett von Palladium; die Stelle, wo er sass, ist uneben, und das ganze Palladiumblech so mit Kohlenstoff verbunden worden, dass es durchaus nicht

mehr gebogen werden kann, sondern quer abbricht. Nimmt man Palladium in dem porösen Zustand, worin es durch Reduction von Palladiumsalmiak erhalten wird, und legt es glühend auf den Docht einer nicht angezündeten Weingeistlampe, so überzieht es sich bald mit einer, vielmal sein Volumen übersteigenden, Kohlenmasse, welche, so lange man sie liegen lässt, fortfährt zu glühen und Dämpfe von brenzlicher Essigsäure zu entwickeln. Diese ganze Kohlenmasse enthält Palladium, und wenn man, selbst auch von ihrer äussersten Oberfläche, etwas verbrennt, so bleibt nach dem Verbrennen Palladium zurück. Diese Eigenschaft, Kohle aus der Flamme zu fällen und sich damit zu verbinden, ist dem Palladium wie dem Iridium eigenthümlich. In weit schwächerem Grade zeigt sie sich bei Platin und Eisen.

Palladiumlegirungen. Mit *Arsenik*, *Eisen*, *Wismuth*, *Blei*, *Zinn*, *Kupfer*, *Silber*, *Platin* und *Gold*, giebt es meistens spröde Legirungen. Mit *Nickel* giebt es ein dehnbares Gemische. Mit *Quecksilber* giebt es ein flüssiges Amalgam, wenn viel Quecksilber mit einer Palladiumauflösung geschüttelt wird; aber wenn überschüssiges Palladium von Quecksilber gefällt wird, erhält man ein schwarzes Metallpulver, welches aus 48,7 Th. Quecksilber und 51,3 Th. Palladium besteht, und woraus das Quecksilber nur durch eine lange fortgesetzte Weissglühhitze verjagt werden kann.

Man hat das Palladium auf astronomischen und mathematischen Instrumenten, worauf genaue und feine Theilung nothwendig ist, anzuwenden vorgeschlagen. Man muss sich dazu, um besser sehen zu können, eines weissen Metalles bedienen, und obgleich das Silber in diesem Falle hinsichtlich der Farbe nichts zu wünschen übrig lässt, so läuft es doch mit der Zeit von schwefelhaltigen Ausdünstungen in der Luft an, und wird zuerst gelb und dann schwarz. Diess geschieht nicht mit Palladium, welches auch mit allem Vortheil zu dem getheilten Kreisbogen auf dem berühmten Mural-Kreise auf dem Observatorium zu Greenwich in England benutzt worden ist.

6. Rhodium.

Dieses Metall ist 1803 von Wollaston entdeckt worden. Es ist im Platinerz enthalten; in dem aus Brasilien fand

Wollaston $^4/_{10}$ proc. Das Platinerz aus Antioquia in Columbien, namentlich das von Barbacoas, enthält etwas mehr als 3 proc. davon.

Ich habe beim Palladium angeführt, dass dieses Metall aus der gemischten Auflösung der anderen, im Platinerz enthaltenen Metalle durch Quecksilbercyanid gefällt wird. Diese so gefällte Flüssigkeit versetzt man mit etwas Chlorwasserstoffsäure und verdunstet sie zur Trockne. Die letztere Säure treibt dabei die Cyanwasserstoffsäure aus dem überschüssig zugesetzten Quecksilbercyanid aus und verwandelt es in Chlorid. Die eingetrocknete Salzmasse wird sehr fein gepulvert und mit Alkohol von 0,837 ausgewaschen. Dieser löst die Natrium-Doppelchlorüre von Platin, Iridium, Kupfer und Quecksilber auf, und lässt das Natrium-Rhodiumchlorid als ein schön dunkelrothes Pulver zurück. Nachdem man dieses Salz mit Alkohol gewaschen hat, setzt man es einer heftigen Glühhitze aus, wodurch das Rhodium reducirt wird und nach dem Auslaugen des Salzes weiss und zusammengesintert zurückbleibt. Die beste Methode aber, daraus das Rhodium zu reduciren, ist die, dass man das Doppelsalz in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt und das Chlornatrium alsdann mit Wasser auszieht.

Es giebt noch eine andere Art, wie man das Rhodium von den in jener Salzmasse enthaltenen anderen Metallen trennen kann, die zwar der eben angeführten nicht vorzuziehen ist, deren Anwendung aber doch in manchen Fällen Vorzüge darbieten kann. Man vermischt das trockne Salz mit seinem $1\frac{1}{2}$ fachen Gewicht kohlensauren Kali's und glüht das Gemenge. Die Masse wird mit Wasser behandelt, welches die Metalloxyde ungelöst lässt. Das Kupferoxyd zieht man daraus mit Chlorwasserstoffsäure aus. Das übrigbleibende Oxydgemenge wird innig mit seinem 5fachen Gewicht wasserfreiem, zweifach-schwefelsaurem Kali gemengt und geschmolzen. Man erhält diese Masse in einem wohl bedeckten Platintiegel so lange in glühendem Fluss, bis man beim Oeffnen des Tiegels bemerkt, dass sie erstarren will. Das Rhodiumoxyd löst sich in dem sauren Salz auf, (was auch eben so gut, wenn nicht besser geschieht, wenn die Oxyde vorher reducirt worden sind). Die Salzmasse wird hierauf mit kochendem Wasser behandelt, der Rückstand von

Neuem mit saurem Kalisalz geschmolzen, und diess so oft wiederholt, als sich das Salz beim Schmelzen noch färbt. In die sauren Auflösungen giesst man kohlensaures Kali im Ueberschuss, verdampft zur Trockne und glüht die Salzmasse. Mit Wasser zieht man aus dieser nachher das Salz aus, und das zurückbleibende Rhodiumoxyd reducirt man für sich durch Weissglühen oder durch Glühen in Wasserstoffgas.

Im Ansehen hat das Rhodium grosse Aehnlichkeit mit dem Platin. Es ist so strengflüssig, dass es in den Schmelzöfen nicht geschmolzen werden kann. Da es nicht schweissbar ist, so ist es nur dadurch in zusammenhängendem Zustande zu erhalten, dass man geschmolznes Schwefel- oder Arsenik-Rhodium in einem offnen Gefässe bis zum Weissglühen erhitzt, bis Schwefel oder Arsenik vollständig verflüchtigt sind. Man erhält es hierdurch in einer ganzen, etwas blasigen Masse von silberweisser Farbe. Nach Wollaston ist sein spec. Gewicht ungefähr 11. Es ist spröde, sehr hart und leicht pulverisirbar. Auf nassem Wege wird es von keiner Säure aufgelöst; hat man es aber mit gewissen Metallen, z. B. Platin, Kupfer, Wismuth oder Blei zusammengeschmolzen, und behandelt eine solche Legirung mit Königswasser, so löst es sich zugleich mit dem anderen Metalle auf. Aber mit Gold oder Silber legirt, löst es sich nicht bei Auflösung des anderen Metalles auf. Um es aufgelöst zu erhalten, vermischt man es als feines Pulver mit Chlorkalium oder Chlornatrium, und erhitzt das Gemenge bis zum anfangenden Glühen in einem Strom von Chlorgas. Es bildet sich dadurch ein in Wasser sehr lösliches Doppelsalz. Die Rhodium-Auflösungen haben eine schön rothe Farbe, und daher der Name des Metalls. Auf trocknem Wege löst es sich, wie wir bereits sahen, in zweifach-schwefelsaurem Kali auf, und dabei entwickelt sich schweflige Säure.

Das Atom des Rhodiums, R, wiegt 651,387. Seine Verbindungen geht es meist zu einem Doppelatom, R̶, ein, welches 1302,774 wiegt.

Rhodiumoxyde. Das Rhodium hat zum Sauerstoff viel grössere Verwandtschaft, als die vorhergehenden Metalle dieser Abtheilung. Es lässt sich schon durch Erhitzen an der Luft oxydiren, besonders wenn es als feines Pulver in offnen Gefässen einer vollen Rothglühhitze ausgesetzt wird. Es

scheint zwei Oxyde zu haben, ein Oxydul und ein Oxyd, von denen das erstere noch nicht isolirt dargestellt worden ist, weshalb ich nur das Oxyd beschreiben kann.

Rhodiumoxyd. Man kann es auf trocknem und auf nassem Wege erhalten; auf ersterem, wenn man in einem Silbertiegel Rhodiumpulver mit kaustischem Kali und etwas Salpeter bis zum Glühen erhitzt. Indem sich das Metall oxydirt, schwillt es auf und wird kaffeebraun; diess ist nun eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Kali. Durch Wasser nimmt man den Ueberschuss von Kali und Salpeter weg, wäscht das Oxyd gut aus und digerirt es mit Chlorwasserstoffsäure. Anfangs entwickelt es damit ein wenig Chlor, was von einem Rückhalt von Salpetersäure herzurühren scheint, und in dem Maasse als die Säure das Kali auszieht, verändert das Oxyd sein Ansehen. Durch anhaltendes Waschen mit kochendem Wasser erleidet es dieselbe Veränderung. Die so erhaltene Substanz ist *Rhodiumoxydhydrat;* es hat eine grünlich-graue Farbe, und ist in Säuren unlöslich.

Aus dem Kalium- oder Natrium-Rhodiumchlorid erhält man das Oxydhydrat dadurch, dass man in die Auflösung eines dieser Salze einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali oder Natron giesst und das Gemische abdampft. Die Flüssigkeit trübt sich nicht augenblicklich, aber während des Abdampfens gelatinirt nach und nach die ganze Masse. Man nimmt das Hydrat auf ein Filtrum und wäscht es gut aus. Seine Farbe ist schmutzig grünlich-grau mit einem Stich ins Gelbe. Die Flüssigkeit behält zuweilen ein wenig Oxyd aufgelöst und ist dann grünlich gefärbt. Das so dargestellte Hydrat enthält Alkali, welches durch Wasser nicht ausziehbar ist. Säuren lösen allmälig mit diesem Alkali das Hydrat auf, färben sich gelb und bilden Doppelsalze. Auch die Auflösung in Chlorwasserstoffsäure ist gelb, und bekommt erst durch starke Concentration oder nach dem Eintrocknen die rothe Farbe des Doppelchlorürs.

Diese charakteristischen Verschiedenheiten zwischen schön rothen und rein gelben Verbindungen desselben Oxyds mit denselben Körpern, scheinen beim Rhodiumoxyd zwei isomerische Zustände anzuzeigen, von welchen der gelbe durch Einwirkung von Alkali, namentlich von Ammoniak hervorgebracht wird; denn versetzt man die Auflösung eines

Rhodiumsalzes mit überschüssigem Ammoniak, so schlägt sich anfangs nichts nieder, aber die Farbe der Auflösung wird allmälig blasser und zuletzt blassgelb, während sich ein schön citrongelber Niederschlag bildet. Dieser ist eine Verbindung von Rhodiumoxyd mit Ammoniak und Wasser. Die gelbe Auflösung enthält ein basisches Salz. Nach dem Trocknen ist das Rhodiumoxyd-Ammoniak blassgelb und pulverförmig; beim Erhitzen in einer Retorte giebt es ohne Decrepitation Wasser und Stickgas und hinterlässt metallisches Rhodium. Säuren wirken auf diese Verbindung eben so wie auf das Rhodiumoxyd-Kali.

Mit den Säuren bildet das Rhodiumoxyd Salze, deren Auflösungen gelb oder bräunlich gelb sind. Es enthält 81,28 proc. Metall und 18,72 Sauerstoff; es besteht aus 2 Atomen Metall und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\bar{R}}$, und sein Atom wiegt 1602,774. Das Hydrat enthält 6,6 proc. Wasser, dessen Sauerstoff $\frac{1}{3}$ von dem des Oxyds ist, d. h. es besteht aus 1 At. Wasser und 1 At. Oxyd, $\dot{\bar{H}}\dddot{\bar{R}}$.

Das Rhodiumoxyd verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Rhodiumoxydul. Wenn man pulverförmiges Rhodium an der Luft glüht, so vermehrt sich sein Gewicht sehr rasch um $15\frac{1}{3}$ proc.; es verwandelt sich dabei in ein schwarzes Pulver, welches Rhodiumoxydul zu sein scheint. Erhitzt man es weiter, so nimmt es noch mehr an Gewicht zu, aber langsam, bis es eine Gewichtszunahme von 18,4 proc. erreicht hat, welche Grenze es nicht übersteigt. Wenn die Zusammensetzung des Rhodiumoxyduls so ist, wie ich eben anführte, so verhält sich sein Sauerstoffgehalt zu dem des Oxyds wie 2 : 3, und alsdann ist das durch Glühen des Metalls gebildete Oxyd eine Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Sauerstoff enthalten. Kann die Zusammensetzung des Oxyduls mit $\dot{R}$ ausgedrückt werden, so ist das zusammengesetzte Oxyd $\dot{R}^3\dddot{\bar{R}}$. Es ist im Allgemeinen nicht selten der Fall, dass sich die Metalle durch Glühen an der Luft in bestimmt proportionirte Verbindungen von zwei Oxyden unter einander verwandeln. Bei der chemischen Geschichte des Eisens werde ich ein Näheres über diese Art von Verbindungen anführen.

Wenn man ein Gemenge von einem Rhodium-Doppel-

chlorür und trocknem kohlensauren Kali erhitzt, so verliert das Kali die Kohlensäure und einen Theil seines Sauerstoffs, ohne dass sich Rhodium reducirt; aber es bilden sich Verbindungen von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd.

Zersetzt man vermittelst einer kochenden Lösung von Kalihydrat das in Wasser unlösliche, rosenfarbige Chlorrhodium (erhalten durch Erhitzen von Rhodiumpulver in Chlorgas), so bildet sich noch eine andere Verbindung von Rhodiumoxydul mit Rhodiumoxyd. Sie ist eine gallertartige, wasserhaltige Masse, deren Farbe aus Gelb, Braun und Grau zusammengesetzt ist. Chlorwasserstoffsäure löst daraus Rhodiumoxyd auf und lässt Rhodiumchlorür ungelöst zurück. In diesem Doppeloxyd enthalten beide Oxyde gleich viel Rhodium, aber das Rhodiumoxyd darin enthält $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff, als das Rhodiumoxydul; seine Zusammensetzung ist also $\dot{R}^2\dddot{\bar{R}}$.

Die bis jetzt bekannten Rhodium-Verbindungen sind nicht isomorph mit denen des Platins; allein das Platin bildet auch keine einzige Verbindung, welche jenen entsprechend oder proportional wäre. Es wäre demnach dennoch möglich, dass Platin und Rhodium zu einer und derselben Reihe isomorpher Körper gehörten. Das Rhodiumoxyd müsste eigentlich Rhodiumsesquioxydul genannt werden; dabei ist es aber auffallend, wie sehr dieses Oxyd und die ihm entsprechenden Chlorverbindungen den Sesquioxyden und den Sesquichloriden von Osmium und Iridium gleichen. Wäre auf der anderen Seite das Rhodiumoxyd proportional diesen Verbindungen, so wäre es sonderbar, dass nicht die niedrigeren Verbindungsstufen hervorgebracht werden könnten.

Schwefelrhodium. Es kann sowohl auf dem trocknen, als auf dem nassen Wege erhalten werden. Man erhält es auf dem trocknen Wege, wenn Rhodium und Schwefel zusammen erhitzt werden, wobei man eine Verbindung erhält, die bei einer sehr hohen Temperatur, z. B. in einer Schmiedeesse, schmilzt. Man kann es auch erhalten, wenn das Doppelsalz von Rhodiumchlorid und Chlorammonium mit Schwefel erhitzt wird. Die Verbindung ist graublau und metallisch, und sie enthält, nach Vauquelin, auf 100 Th. Rhodium 25 Th. Schwefel. Wollaston bediente sich des Schwefelrhodiums, um das Metall in einer zusammenhängenden Masse zu er-

halten. Er schmolz es zu einem Klumpen und verbrannte nachher den Schwefel in offener Luft. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelrhodium, wenn man eine Auflösung des rothen Doppelsalzes mit der Auflösung eines alkalischen Schwefelmetalls mischt, wovon es anfangs nicht niedergeschlagen wird, aber, erwärmt, ein dunkelbraunes Pulver absetzt, welches im Trocknen schwarz und sauer wird, eben so wie Schwefelplatin.

Rhodiumlegirungen. Rhodium schmilzt mit *Arsenik* zusammen. Das Arsenik kann wieder verjagt werden und lässt das Rhodium als ein zusammenhängendes Korn zurück. Es verbindet sich fast mit allen Metallen, womit man es bisher zu verbinden versucht hat. Ich habe schon erwähnt, dass aus einigen dieser Verbindungen das zugesetzte Metall aufgelöst wird, indem das Rhodium zurückbleibt, und andere ganz vom Königswasser aufgelöst werden. Mit dem Quecksilber hat man Rhodium noch nicht verbinden können. Mit 3 bis 6 Th. *Silber* oder *Gold* geschmolzen, ändert es nicht besonders das äussere Ansehen dieser Metalle. Sie werden aber strengflüssiger und setzen, während des Erkaltens, Rhodiumoxyd auf ihre Oberfläche ab. Man hat das Rhodium, in sehr geringer Menge dem Stahle zugesetzt, zur Verbesserung seiner Eigenschaften anwendbar gefunden (S. Eisen), und Wollaston hat es wegen seiner Härte und seiner Unveränderlichkeit auf nassem Wege zu metallischen Schreibfedern angewandt. Diese Schreibfedern werden aus zwei elastischen Lamellen von Silber oder Elektrum gemacht, welche mit der einen schmalen Seitenkante zusammengelegt und so weit zusammengelöthet werden, dass nur die nöthige Länge des Spalts übrig bleibt. Sie werden dann zugespitzt, und auf die Spitze einer jeden Lamelle wird ein kleines Knöpfchen von Rhodium gesetzt, welches dann die schnelle Abnutzung verhindert, der die Schreibfedern von edlen Metallen unterworfen sind, und wodurch sie bald unbrauchbar werden.

7. Silber. (*Argentum.*)

Das Silber kommt in ziemlich reinem Zustande gediegen und in Würfeln, regulären Octaëdern und den meisten davon abgeleiteten Formen krystallisirt vor; ferner in Verbindung mit

mit Gold, Quecksilber, Antimon, Tellur oder Arsenik; am gewöhnlichsten aber als Schwefelsilber, entweder für sich, oder in Verbindnng mit anderen Schwefelmetallen, namentlich Schwefelkupfer, Schwefelantimon und Schwefelblei. Selten findet es sich als Chlorsilber.

Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen ist verschieden, und richtet sich nach ihrer Zusammensetzung. Ein grosser Theil des Silbers wird aus dem Bleiglanz (Schwefelblei) gewonnen, da dieser fast immer eine gewisse Menge Schwefelsilber eingemengt enthält. Dieser Silbergehalt geht selten über 16 Loth auf den Centner, gewöhnlich beträgt er nur zwischen 2 und 6 Loth.

Bei der Gewinnung des Silbers aus dem Bleiglanz werden die Erze gepocht und durch Waschen mit Wasser von der leichteren Gangart befreit. Nach dem Trocknen wird das Erz geröstet, wobei der Schwefel grossentheils verbrennt, und die geröstete Masse alsdann mit Kohle geschmolzen. Hierdurch wird ausser der Schlacke silberhaltiges Blei gebildet, welches sich unten im Ofen ansammelt. Dieses Blei wird nachher auf dem sogenannten Treibheerde, einer Art sehr flachen, schüsselförmigen Flammofens, der aus ausgelaugter Holzasche gemacht wird, geschmolzen, während beständig aus den Düsen zweier Blasebälge Luft auf die Oberfläche des schmelzenden Metalls geblasen wird. Hierdurch wird das Blei oxydirt, es bildet sich zuerst eine Rinde von schwerflüssigem Oxyd darauf, die einige Mal abgezogen wird; alsdann aber entsteht flüssig bleibendes Bleioxyd, die sogenannte Bleiglätte, die, von der Gebläseluft hingetrieben, durch eine an der Seite des Heerdes angebrachte Vertiefung abfliesst; ein Arbeiter ist dabei beständig beschäftigt, das erstarrende Bleioxyd wegzuschaffen und dem geschmolznen Ablauf zu geben, weil die Operation unterbrochen wird, sobald sich die Oberfläche des Metalls mit Oxyd bedeckt. Bei diesem Verfahren oxydirt sich nicht allein das Blei, sondern es oxydiren sich zugleich auch andere darin enthaltene, leicht oxydirbare Metalle, namentlich etwas Kupfer, Eisen und Zink, welche als Oxyde mit dem Blei weggehen, so dass zuletzt das Silber fast rein zurückbleibt. Zur letzten Reinigung muss dasselbe aber nochmals auf dem sogenannten Test umgeschmolzen (fein gebrannt) werden. Der Test ist ein Treib-

heerd in kleinerem Maassstabe, vergleichbar einer grossen Schüssel mit dickem Boden und sehr flacher Vertiefung, und ist aus gesiebter und ausgelaugter Holzasche, überzogen mit einer Lage von Knochenasche, angefertigt und in eine eiserne Form eingesetzt. Das Silber wird darauf bei stärkerer Hitze geschmolzen, da es nun schwerflüssiger geworden ist, und alle gebildete Bleiglätte wird nun von der Masse des Tests eingesogen. Im Augenblick, wo die letzten Antheile von Blei oxydirt werden, zeigen sich auf der Oberfläche des geschmolznen Silbers die Farben des Regenbogens, und darauf wird es mit einem Mal klar und spiegelglänzend; man nennt diess das Blicken des Silbers.

Aus anderen Silbererzen, die wenig oder kein Blei enthalten, wird das Silber durch einen ganz anderen Prozess, durch die sogenannte Amalgamation, gewonnen, welche in Südamerika und bei Freiberg in Sachsen in Anwendung gebracht wird. Nachdem man den Silbergehalt der Erze, die ausserdem Schwefel, Antimon, Wismuth, Arsenik, Schwefelkupfer, Schwefeleisen etc. enthalten können, geprüft hat, werden Erze von ungleichem Silbergehalt in solchem Verhältniss zusammengemengt, dass das Ganze einen Gehalt von 7½ bis 8 Loth Silber auf den Centner erhält. Enthält es nicht Schwefelmetalle genug, so muss ihm noch Schwefelkies zugesetzt werden. Diesem Erzgemenge werden nun gegen 10 proc. Kochsalz zugesetzt. Alsdann wird die Masse unter stetem Durchrühren in einem Flammofen geröstet. Hierbei bilden sich nun schwefelsaure Metalloxyde, die sich mit dem Kochsalz in der Art zersetzen, dass sich Chlormetalle, namentlich Chlorsilber, und schwefelsaures Natron bilden. Nach beendigter Röstung wird die braun gewordene Masse unter Mühlsteinen zu feinem Mehl gemahlen, und dieses alsdann in Fässer gefüllt und darin mit Wasser und Eisenstücken gemengt. Nachdem es durch Bewegen der Fässer mit dem Wasser zu einem gleichförmigen Brei geworden ist, wird eine gewisse Menge Quecksilbers hinzugelassen, und das Ganze nun 16 Stunden lang durch Umdrehen der um ihre Axe sich horizontal drehenden Fässer durcheinander bewegt. Bei dieser Operation wird das Chlorsilber vom Eisen reducirt und das reducirte Silber vom Quecksilber aufgenommen oder amalgamirt. Dieses wird aus den Fässern abge-

lassen, und indem man es durch einen zwilchenen Sack laufen lässt, bleibt auf diesem eine nicht mehr flüssige, steife Verbindung von Silber mit Quecksilber, sogenanntes Amalgam zurück, und das freie Quecksilber läuft ab. Nachdem das Amalgam durch Pressen noch mehr von freiem Quecksilber befreit ist, wird es in einer eigenthümlich eingerichteten Vorrichtung der Destillation unterworfen, wobei das Quecksilber verflüchtigt und in Wasser aufgesammelt wird, und das Silber in Gestalt eines porösen Kuchens zurückbleibt. — Dieser ganze Amalgamationsprozess, so verwickelt er scheint, ist zu Freiberg zu einer solchen Vollkommenheit gebracht, dass im Jahre nicht ½ proc. Quecksilber verloren geht, und alles Silber vollkommen ausgeschieden wird.

Das im Grossen gewonnene Silber ist ziemlich rein, es kann jedoch nicht chemisch rein genannt werden. Vollkommen reines Silber erhält man auf folgende Art: Das Silber wird in reiner Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung wird filtrirt und mit einer filtrirten, warmen Auflösung von Kochsalz gemischt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Es schlägt sich dabei Chlorsilber nieder, während die anderen Metallsalze in der Auflösung zurückbleiben. Der Niederschlag wird mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Um das Silber daraus zu erhalten, schmilzt man in einem Tiegel doppelt so viel Pottasche, und wenn diese flüssig geworden ist, streut man, nach und nach, ein wenig vom Silbersalze ein, welches dann unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Kohlensäuregas reducirt wird. Nachdem alles Silbersalz eingelegt ist, wird die Hitze hinreichend verstärkt, um das Silber zu schmelzen, welches sich nach dem Erkalten der Masse in einem Klumpen am Boden gesammelt hat. Wenn man das Silbersalz mit der Pottasche unmittelbar mengt, und sie darauf mit einander zusammenschmilzt, so entsteht im Gemenge während der Zersetzung ein Aufbrausen, und man verliert dadurch viel Silber, dass es an den Wänden des Tiegels umhergespritzt wird; überdiess kann auch die geschmolzene Pottasche leicht über den Rand des Tiegels steigen. Um diesen Uebelständen vorzubeugen, befolgt Gay-Lussac ein anderes Verfahren. Er vermischt sehr innig 100 Th. Chlorsilber mit 70,4 Th. Kreide und 4,2 Th. Kohlenpulver, füllt damit einen Tiegel bis zu ⅔ an und glüht.

In dem Grade als dabei die Masse zusammensinkt, wird noch mehr nachgegeben, und der Tiegel zuletzt bis zum Schmelzen des Silbers erhitzt. Da hier die Zersetzung in einer noch ungeschmolznen Masse geschieht, so entsteht kein Spritzen. Mohr vermischt das Chlorsilber mit ⅓ seines Gewichts Colophonium und erhitzt es in einem Tiegel. Der Wasserstoff des Harzes reducirt das Silber unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, welche die Flamme des brennenden Gases grün färbt. Sobald diese aufhört, wird Borax zugesetzt und die Masse geschmolzen.

Auch auf nassem Wege kann das Silber leicht reducirt werden; am besten so, dass man Chlorsilber in einer Porzellanschaale schmilzt, nach dem Erkalten mit Wasser übergiesst, zu dem man etwas Chlorwasserstoffsäure setzt, und auf das Chlorsilber alsdann ein Stück Eisen, vom Gewicht des letzteren, legt. Nach 12 Stunden ist das meiste Eisen in aufgelöstes Chlorür verwandelt und das Silber reducirt, so dass es in einer zusammenhängenden Masse von der Schaale abgenommen werden kann. Es wird in kleinere Stücke zerbrochen, zwischen den Fingern zerrieben, und zuerst mit chlorwasserstoffsäurehaltigem Wasser und darauf mit reinem Wasser wiederholt ausgekocht, so lange dieses die Eigenschaft behält, durch rothes Cyaneisenkalium gebläut zu werden. In dieser Gestalt braucht man das Silber häufig zu chemischen Untersuchungen. Sonst pflegt man auch eine Auflösung von Silber in Salpetersäure durch metallisches Kupfer niederzuschlagen, wodurch man es als noch feineres Pulver erhält; allein dieses ist dann stets kupferhaltig. — Das pulverförmige Silber ist hellgrau, ohne Metallglanz, bekommt diesen aber durch Reiben.

Reines und geschmolzenes Silber ist das weisseste aller Metalle und nimmt die schönste Politur an. Es ist härter als Gold, aber weicher als Kupfer, und nach dem Golde das geschmeidigste aller Metalle; ein Gran Silber kann zu einem Drathe von 400 Fuss Länge ausgezogen werden. Ein Drath von 0,3 Linie an Durchmesser trägt, nach v. Sickingen, 20 Pfund 11 Unzen, ehe er bricht. Das Silber schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als Gold und Kupfer, ungefähr bei + 1061° nach Daniell's Register-Pyrometer, was auf das Luftthermometer reducirt + 1023° giebt. Bei einer sehr

hohen Temperatur, z. B. im Focus des Brennspiegels, geräth es in's Kochen und verfliegt. Es ist jedoch dabei zu bemerken, dass polirtes Silber im Brennpunkt bei einer Temperatur gar nicht schmilzt, die das Platin in Fluss bringt, weil die blanke Oberfläche des Silbers die Lichtstrahlen unzersetzt reflectirt. Wenn vollkommen reines Silber erstarrt, so bildet sich eine kleine Vegetation an der Oberfläche desselben, wobei bisweilen Silber verspritzt. Man nennt dieses das Spratzen des Silbers. Die Ursache dieser Erscheinung war lange unbekannt; Lucas zeigte, dass es davon herrührt, dass das Silber im Schmelzen eine kleine Menge Sauerstoffgas aufnimmt, die im Augenblick des Erstarrens fortgeht. Dass es sich so verhält, hat Lucas dadurch bewiesen, dass wenn einige Pfund geschmolzenes Silber unter einer mit Wasser gefüllten gläsernen Glocke in Wasser gegossen werden, sich vom erstarrenden Silber eine kleine Menge Luft entwickelt, die beinahe reines Sauerstoffgas ist; und dass wenn die Oberfläche des geschmolzenen Silbers kurz vor dem Gestehen mit Kohlenstaub bedeckt wird, das Metall nicht spritzt, sondern seine Oberfläche statt dessen von feinen Krystallnetzen durchwebt wird. Ein Gehalt von 1 bis 2 proc. Kupfer ist schon hinreichend, diese Sauerstoff-Aufnahme und folglich das Spratzen zu verhindern. Am einfachsten kann man dieses Vermögen des Silbers, im Schmelzen Sauerstoffgas aufzunehmen, durch folgenden, von Gay-Lussac angestellten Versuch beobachten: Auf Silber, welches in einem Tiegel schmilzt, wirft man etwas Salpeter, und lässt es damit ½ Stunde lang schmelzen. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und führt ihn rasch unter eine mit Wasser gefüllte Glocke, was sich ohne Gefahr bewerkstelligen lässt. Das Silber entwickelt dabei sein 20faches Volumen Sauerstoffgas.

Lässt man Silber langsam erkalten, so erhält man es zuweilen in grösseren Krystallen, welche regelmässige Octaëder sind. Auch bei der Reduction durch die elektrische Säule erhält man das Silber krystallisirt, zuweilen in Schuppen, zuweilen in Würfeln mit abgestumpften Kanten. Das spec. Gewicht des Silbers ist zwischen 10,474 und 10,542.

Es hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft, und wird für sich bei keiner Temperatur, weder von der

Luft, noch vom Wasser oxydirt. Bei sehr hohen Temperaturen kann jedoch das Silber unter gewissen Umständen oxydirt werden, z. B. wenn man mit einem sehr feinen Silberblatte eine starke galvanische Batterie entladet, oder wenn man auf einer glühenden Kohle das Silber einem Strom von Sauerstoff aussetzt, wobei es, nach Vauquelin's Versuchen, mit einer conischen Flamme brennt, die unten gelb, in der Mitte purpurfarben und oben blau ist. Fängt man den sich dabei bildenden Rauch auf, so findet man, dass er aus Silberoxyd besteht. Durch Beimischung fremder Stoffe, die bei einer höheren Temperatur zum Silberoxyd Verwandtschaft äussern, kann man bisweilen in einer Hitze, wobei das Metall schmilzt, eine geringe Quantität Silbers oxydiren, wobei sich dann ein gelbes Glas bildet. Salpetersäure ist für Silber das beste Auflösungsmittel. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Hitze auf, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird es sehr unbedeutend angegriffen; seine Oberfläche wird jedoch, eine Zeit lang damit digerirt, mit Chlorsilber bedeckt und die Säure enthält Chlorsilber aufgelöst, so dass sie beim Verdünnen milchig wird. Lässt man eine Salmiaklösung auf Silber eintrocknen, so findet man nach Wegwaschung des Salzes einen angegriffenen Flecken, der schwarz ist, wenn das Silber dabei im Tageslicht lag. Das Silber widersteht bei der Glühhitze, besser als andere Metalle, das Gold ausgenommen, der Einwirkung von Salpeter und kaustischen Alkalien. Zu solchen chemischen Operationen, die das Schmelzen mit irgend einem dieser Alkalien erfordern, bedient man sich daher der Silbertiegel, die aus chemisch reinem Silber verfertigt sind, weil Platintiegel, die sonst den Säuren so gut widerstehen und von der strengsten Hitze nicht leiden, in der Glühhitze von kaustischem Alkali aufgelöst und zerstört werden.

Das Atom des Silbers wiegt 1351,607 und wird mit Ag bezeichnet.

Das Silber hat nur zwei bekannte Oxydationsstufen, das Oxyd und das Superoxyd.*)

*) Faraday giebt an, dass das Silber noch eine niedrigere Oxydationsstufe habe, als das Silberoxyd oder die Basis in den Silbersalzen. Man erhält sie, nach seinen Versuchen, wenn gewöhnliches Silberoxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst wird. Die

1. *Silberoxyd.* Man erhält es, wenn das Silber in Salpetersäure aufgelöst, und die Auflösung mit kaustischem Kali oder mit Kalkwasser gefällt wird. Es hat eine graubraune Farbe und wird beim Trocknen dunkel. Es enthält, nach Thénard's und Gay-Lussac's Versuchen, kein Wasser, und bildet also kein Hydrat. Sein eigenth. Gewicht ist, nach Herapath, 7,143. Stellt man dieses Oxyd in's Sonnenlicht, so giebt es eine Quantität Sauerstoff in Gasform ab, und bildet ein schwarzes Pulver. Es ist noch nicht untersucht, ob dieses ein Suboxyd oder ob es reducirtes metallisches Silber sei. Das Silberoxyd ist eine starke Basis; in reinem, salzfreiem Wasser ist es etwas löslich, es reagirt auf geröthetes Lackmuspapier alkalisch, und scheidet aus ihren Verbindungen mit Alkalien einen Theil derjenigen Säuren ab, mit denen es unlösliche Verbindungen bildet. Von den Auflösungen von Kali- oder Natronhydrat wird es nicht aufgelöst.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Silberoxyd zu einem, wegen seiner heftig explodirenden Eigenschaft sehr gefährlichen Körper, dem sogenannten *Knallsilber*, welches 1788 von Berthollet entdeckt wurde. Dieser Körper wird auf folgende Art erhalten: Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd wird durch Kalkwasser niedergeschlagen, das Oxyd abfiltrirt, ausgewaschen und auf Löschpapier gelegt. Noch feucht wird es alsdann mit kaustischem Ammoniak übergossen und damit einige Stunden lang in Berührung gelassen. Es verwandelt sich in ein schwarzes Pulver, welches das Knallsilber ist, und welches man, nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen hat, mit Vorsicht und in sehr kleine Mengen vertheilt, auf Löschpapier legt. Eine einfachere Darstellungsweise besteht darin, dass man ein Silber-

Auflösung wird vom Unaufgelösten, welches Knallsilber ist, abfiltrirt und bei gelinder Wärme abgedampft, bis das Ammoniak verflogen ist; das Oxyd bleibt alsdann als ein graues, glänzendes Pulver zurück. Bei der Bildung dieser Oxydationsstufe soll sich Stickgas entwickeln. Dieses Oxyd soll ²/₃ vom Sauerstoff des gewöhnlichen enthalten. Da Faraday angiebt, dass Salmiak aus der ammoniakalischen Flüssigkeit gewöhnliches Chlorsilber niederschlägt, und da man im Allgemeinen gefunden hat, dass die Ammoniakauflösung, unter Abdampfung, Knallsilber in kleinen Krystallen giebt, so scheint Faraday's Angabe einer nähern Untersuchung zu bedürfen, ehe sie für richtig angenommen werden kann.

salz in kaustischem Ammoniak auflöst und daraus durch Zusatz von überschüssigem Kalihydrat das Knallsilber niederschlägt.

Wird das Knallsilber, selbst wenn es noch feucht ist, mit einem harten Körper gedrückt, so explodirt es mit einer beispiellosen Heftigkeit, und in trocknem Zustande braucht es nur mit einer Feder berührt zu werden, um zu explodiren. Für jüngere Leser, deren Neugierde durch die ungewöhnlich heftigen Wirkungen dieses Präparats gereitzt werden könnte, muss ich bemerken, dass es selbst in den Händen erfahrener und vorsichtiger Chemiker Unglück angerichtet hat. Man würde das Leben wagen, wollte man das Knallsilber in eine Glasflasche bringen. — Die vom Knallsilber abgegossene Flüssigkeit enthält eine Auflösung desselben in Ammoniak. Beim Verdunsten wird ein wenig davon zersetzt, indem sich Silber reducirt und Stickgas entwickelt; aber während das Ammoniak abdunstet, setzen sich zugleich kleine, undurchsichtige, glänzende Krystalle ab, die selbst bei Berührung unter der Flüssigkeit explodiren, das Gefäss zertrümmern und den Inhalt umherwerfen. Die Ursache der Explosion des Knallsilbers ist leicht einzusehen; der Wasserstoff des Ammoniaks reducirt das damit verbundene Oxyd, und in einem Augenblick werden Stickgas und Wasser gebildet. Aber auffallend ist es, dass so kleine Ursachen im Stande sind, die Verwandtschaften aufzuheben, die dem Knallsilber seine Existenz geben. Man kann sich jedoch vorstellen, dass das Eintreten der stärkeren Verwandtschaft so nahe liege, dass durch die geringste Veranlassung der Verwandtschaft des Wasserstoffs im Ammoniak zum Sauerstoff im Silberoxyd das Uebergewicht gegeben wird. So lange sich das Knallsilber noch in aufgelöstem Zustande befindet, wird es langsamer zersetzt und kann gekocht werden, ohne sich zu zersetzen; hat es aber einmal feste Gestalt angenommen, so ist der geringste Druck hinreichend, es zu zerstören. Serullas war der Meinung, das Knallsilber sei als eine Verbindung von Stickstoff mit Silber, und seine Explosion analog der des Jodstickstoffs zu betrachten, in der Art, wie es Dumas auch vom Knallgold annimmt; allein alle von Serullas für diese Ansicht angeführten Beweise stimmen auch vollkommen mit der vorher erwähnten Ansicht, dass es aus

Silberoxyd und Ammoniak bestehe, überein. Die relativen Proportionen seiner Bestandtheile sind noch nicht bestimmt.

Nach Bucholz lösst sich das Silberoxyd in sehr geringer Menge in Barytwasser auf.

Nach Frick's Angabe kann man durch folgendes Verfahren einen dem Goldpurpur analogen Silberpurpur erhalten: Man verdünnt eine gewisse Menge, z. B. ½ Unze, reiner, von salpetriger Säure freier Salpetersäure mit so viel Wasser, dass sie ein spec. Gewicht von 1,10 bekommt, und fügt alsdann noch 6 Theile Wasser hinzu; in diese Säure bringt man in feine Fäden geschnittenes Zinn, an Gewicht ungefähr ¼ vom Gewichte der Säure von 1,10. Das Gefäss wird mit einer Kältemischung umgeben und alle halbe Stunde umgeschüttelt. Nach 24 Stunden ist eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Zinnoxydul entstanden. Sie muss klar sein; ist sie trübe, so zeigt diess, dass man sie nicht kalt genug gehalten hat, und sie ist dann unbrauchbar. Die klare Flüssigkeit wird mit ihrem 18fachen Volumen destillirten Wassers verdünnt. Alsdann nimmt man eine Gewichtsmenge Silbers, die gleich ⅛ vom Gewicht des Zinns ist, löst es in Salpetersäure auf, dampft die überschüssige Säure ab, und löst das Salz in 7 Th. Wassers auf. Alsdann vermischt man 0,15 Th. reiner Schwefelsäure mit 1,66 Th. Wasser. Die Silberauflösung giesst man nun in die Zinnauflösung, rührt das Gemische um und lässt es stehen. Allmälig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel purpurbraune Farbe an; wenn sie nicht mehr zunimmt, giesst man die Schwefelsäure hinzu, welche sie klärt. Ohne die letztere, würde sie sich allmälig entfärben. Den niedergeschlagenen Purpur bringt man auf ein Filtrum. Seine Farhe verändert sich sehr leicht. Zum Färben von Flüssen ist er nicht anwendbar. Die Natur dieses Niederschlags ist noch nicht bekannt.

Das Silberoxyd löst sich im Schmelzen in Glasflüssen auf und färbt sie gelb. Man bereitet von diesem Oxyd auf folgende Art ein gelbes Email: 3 Theile Bleiglas und 1 Th. zum groben Pulver zerriebenes Flintglas werden mit einer Auflösuug von ⅕ Theil Silber in Salpetersäure übergossen, das Gemenge darauf unter Umrühren abgedampft und gegen Staub wohl verwahrt. Die trockene Masse wird geschmolzen und ausgegossen. Zu feinem Pulver gerieben, wird es

darauf zum Emailmalen angewandt. Wenn das aufgelegte Gemälde geschmolzen ist, hält man es, noch glühend, in den Rauch brennender Vegetabilien, wobei die schöne gelbe Farbe zum Vorschein kommt.

Das Silberoxyd enthält 93,11 proc. Silber und 6,89 proc. Sauerstoff; oder 100 Th. Silber nehmen 7,399 Th. Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 Atom Silber und 1 At. Sauerstoff, $\dot{A}g$, und sein Atom wiegt 1451,607.

2. *Silbersuperoxyd;* es wurde von Ritter entdeckt. Man erhält es an dem positiven Leiter, wenn die elektrische Säule durch eine schwache Silberauflösung entladen wird. Es schiesst, nach Ritter, in 3 bis 4 Linien langen, metallisch-glänzenden, sich durchkreuzenden Krystallnadeln an. Nach von Grotthuss soll es Tetraëder bilden. Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, giebt es Chlorgas und Chlorsilber; und v. Grotthuss giebt an, dass es, in Ammoniak gelegt, Stickgas mit so grosser Heftigkeit entwickelt, dass die Theile des Oxyds mit einer raketenähnlichen Bewegung in der Flüssigkeit herumgetrieben werden, und die ganze Masse in einigen Augenblicken zu Schaum wird. Mit Phosphor zusammengeschlagen, explodirt es. Erhitzt wird es mit Zerknistern zersetzt und giebt reines Silber. Es wird von Salpetersäure aufgelöst, Phosphorsäure aber und Schwefelsäure entwickeln Sauerstoffgas und geben Silberoxydsalze.

Schwefelsilber. Mit Schwefel verbindet sich das Silber sehr leicht zu einer bleigrauen, metallischen Masse, die leichtflüssiger als das Silber, krystallinisch und so weich ist, dass sie mit dem Messer geschnitten werden kann. Diese Verbindung kommt auch in der Natur vor, theils derb, theils krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und anderen zum regulären System gehörenden Formen. Sie ist so weich, dass König August von Polen Medaillen schlagen liess aus Stükken von Schwefelsilber, die unter seiner Regierung aus den Silbergruben in Sachsen erhalten wurden. Der Schwefel hat zum Silber eine sehr grosse Verwandtschaft, so dass es schwer ist, diese Verbindung durch Röstung zu zersetzen. Beim Schmelzen mit Salpeter verliert man oft Silber durch's Aufbrausen. Die vortheilhafteste Methode, das Silber zu reduciren, ist, die Schwefelverbindung zu schmelzen und sie darauf mit einem glühenden Eisen umzurühren, bis man sieht,

dass die Masse Schwefeleisen und metallisches Silber gebildet hat, welches nachher durch Umschmelzung mit Salpeter und etwas Borax vom Eisen gereinigt wird. Schwefelsilber kann mit Silber in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden. Wenn man Silber lange in Wohnzimmern aufbewahrt, so läuft die Oberfläche mit einer anfangs dunklen, gelblichen Farbe an, die endlich immer schwärzer wird. Diese Anlaufung ist Schwefelsilber, von dem Schwefel verursacht, welcher in den Ausdünstungen von Menschen und Thieren enthalten ist; daher läuft das Silber an den Orten besonders stark an, wo schwefelhaltige Mineralien, z. B. Steinkohlen, gebrannt werden, wie in England, oder wenn man gesalzene Fische, verfaulte Eier u. a. mit silbernen Löffeln berührt. Man reinigt ein so angelaufenes Silber leicht mit Russ und Essig, oder am besten mit einer Auflösung von mineralischem Chamäleon (erhalten durch Glühen von Braunstein mit Salpeter). Auf nassem Wege entsteht das Schwefelsilber, wenn ein aufgelöstes Silbersalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird. Auch wird es gebildet, wenn Silber in schmelzendem Schwefelkalium aufgelöst, und letzteres alsdann mit Wasser auzgezogen wird. — Das Schwefelsilber ist eine der stärkeren Schwefelbasen; in verschlossenen Gefässen behält es in der Glühhitze flüchtige Sulfide zurück, deren Verbindung mit Alkalien bei dieser Temperatur zersetzt werden.

Das Schwefelsilber besteht aus 1 At. Silber und 1 At. Schwefel, $\acute{A}g$, sein Atom wiegt 1552,772, und es enthält 87,04 proc. Silber und 12,96 Schwefel.

Phosphorsilber. Das Silber verbindet sich sehr leicht auch mit Phosphor. Die Verbindung ist weiss, krystallinisch, körnig im Bruch, spröde, und lässt sich mit dem Messer schneiden. Das Silber verbindet sich im Schmelzen mit mehr Phosphor, als es nach dem Erkalten zurückhalten kann; es scheidet sich dann ein Theil des Phosphors ab und verbrennt, wenn die Masse erstarrt. Diese Verbindung soll aus 80 Th. Silber und 20 Th. Phosphor bestehen. Auf nassem Wege kann das Phosphorsilber nicht durch Phosphorwasserstoffgas gebildet werden, da das Silber sowohl vom Wasserstoff als vom Phosphor reducirt wird.

Das Silber verbindet sich im Zusammenschmelzen sehr

leicht mit einer geringen Quantität sowohl von *Kohlenstoff* als *Kiesel*, welche bei der Auflösung des Metalls wieder abgeschieden werden. Man hat angegeben, dass es in der elektrischen Säule auch mit *Wasserstoff* verbunden werden könne, aber dieses bedarf der Bestätigung.

Silberlegirungen. Die Legirungen des Silbers mit den Metallen der Alkalien und der Erden sind noch unbekannt.

Das Silber verbindet sich leicht mit *Selen.* Silber wird von Selendämpfen, von seleniger Säure und von Selenwasserstoffsäure geschwärzt. Die Verbindung lässt sich sehr leicht sowohl auf nassem Wege, durch Fällung eines Silbersalzes mit Selenwasserstoffsäure, als auf trocknem Wege, durch Zusammenschmelzung von Silber mit Selen, bewerkstelligen. Das auf nassem Wege dargestellte Selensilber schmilzt leicht zu einer silberweissen Kugel, welche sich etwas ausplatten lässt, und welche sich vom Selen weder durch Röstung noch durch Schmelzung mit Borax, Alkali oder Eisen ganz befreien lässt, welches letztere sich darin zu einer körnigen, dunkel gelbgrauen Verbindung auflöst. Wird gefälltes Selensilber mit mehr Selen vermischt und geschmolzen, so nimmt es noch eine neue Menge davon auf, welche es im Glühen behält. Es schmilzt mit spiegelnder Oberfläche, und ist nach dem Erkalten grau und weiss. Die zugesetzte Menge kann durch Röstung verjagt werden. Das Selensilber ist eine sehr starke Selenbase. Das gefällte Selensilber besteht aus 73,16 Th. Silber und 26,84 Th. Selen, oder aus 1 Atom von jedem, $Ag\,Se$. In dem durch Schmelzung mit Selen gesättigten Selensilber nimmt das Silber doppelt so viel Selen auf, und es besteht aus 57,68 Th. Silber und 42,32 Th. Selen $= Ag\,Se^2$.

Die Verbindung von *Tellur* mit Silber kommt natürlich vor; sie ist in den siebenbürgischen Golderzen als Tellurbase mit Goldtellurid verbunden, theils allein, theils in Begleitung von Tellurblei. In ziemlich bedeutender Menge kommt das Tellursilber im Altaï in der Grube Savodinsky vor; es bildet eine metallische, grobkörnige, weiche und halbgeschmeidige Masse; seine Farbe ist zwischen stahlgrau und bleigrau. Es besteht aus einem Atom von jedem Element, $Ag\,Te$, und enthält nur eine geringe Menge Schwefeltellur eingemischt.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Silber leicht und behält einen Theil davon selbst im strengsten Feuer. Diese Verbindung kommt, wiewohl selten, in der Natur vor; von den Mineralogen wird sie *Arseniksilber* genannt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Silber beim Zusammenschmelzen, nach d'Elhujar's Versuchen. Die Verbindung ist blassbraun, schwammig und etwas streckbar.

Mit *Molybdän* giebt es ein graues, körniges und sprödes Gemisch.

Silber und *Antimon* geben eine spröde Metallmasse, die durch Schmelzung unter dem Zutritt der Luft leicht zersetzt wird, während das Antimon zu Oxyd verbrennt, welches sich sublimirt und als Rauch entweicht. Diese Verbindung kommt im Mineralreich vor und wird *Antimonsilber* genannt.

Das Silber kann mit *Iridium* legirt werden, ohne seine Geschmeidigkeit zu verlieren; mit Salpetersäure behandelt, löst sich das Silber auf, und das Iridium bleibt als Pulver zurück.

Mit *Wismuth* verbindet sich das Silber leicht zu einem spröden Gemische, aus welchem sich, wie aus bleihaltigem Blei, das Wismuth auf der Capelle abtreiben lässt.

Zinn giebt mit Silber eine spröde Masse, und eine sehr kleine Portion Zinn ist hinreichend, um die Geschmeidigkeit des Silbers zu zerstören. Dagegen ist ein Gemische von 1 Th. Silber mit 2 Th. Zinn etwas streckbar. Die beste Art, sie zu trennen, ist, das Gemenge durch die Feile zu zerkleinern und die Feilspähne mit Quecksilberchlorid zu destilliren.

Silber und *Blei* schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur, als das Silber allein, zusammen. Das Gemische ist geschmeidig und wird durch Glühen zersetzt, wie ich schon erwähnt habe und weiter unten näher anführen werde.

Silber und *Zink* geben eine feinkörnige, spröde Metallmasse.

Schmilzt man *Nickel* und Silber, etwa zu gleichen Theilen, zusammen und lässt den Tiegel langsam erkalten, so bekommt man zwei getrennte Metallschichten, wovon die untere nickelhaltiges Silber und die obere silberhaltiges Nickel ist, beide mit einem nur geringen Gehalt des anderen Me-

talls. Eben so verhält sich *Kobalt;* das Silber wird durch den geringen Kobaltgehalt spröde, und das Kobalt durch den geringen Silbergehalt weisser.

Eisen und Silber schmelzen leicht zusammen, und können nicht durch Abtreibung mit Blei getrennt werden, sondern das Gemische muss entweder durch Auflösung oder durch Schmelzung mit Borax und Salpeter geschieden werden. Man kann sie ebenfalls trennen, wenn das Gemische mit Schwefelblei zusammengeschmolzen und das bleihaltige Silber nachher abgetrieben wird, so wie ich es unten erwähnen werde.

Mangan und Silber werden durch Schmelzen verbunden, und können durch Cupellirung von einander getrennt werden.

Kupfer und Silber lassen sich leicht in jedem Verhältniss zusammenschmelzen. Eine Verbindung der Art bildet unser gewöhnliches verarbeitetes Silber, welches darum mit Kupfer versetzt wird, weil es dadurch an Härte gewinnt und sich weniger leicht abnutzt, ohne bemerklich an Geschmeidigkeit zu verlieren. Das verarbeitete kupferhaltige Silber ist weiss, wiewohl weniger weiss, als das vollkommen reine. Durch ein grösseres Verhältniss an Kupfer wird es röthlich.

Die Quantität von Silber in einem mit Kupfer legirten Silber wird durch den Ausdruck löthig bezeichnet; hierdurch wird angegeben, wie viel reines (feines) Silber in einer Mark enthalten ist. Eine Mark ($=$ ½ Pfund) hat 16 Loth oder 288 Grän. Eine feine Mark ist $=$ 16 Loth reinen Silbers. Ein verarbeitetes Silber, welches auf 16 Loth, 14 Loth Silber und 2 Loth Kupfer enthält, wird 14löthiges Silber, eines, welches nur 12 Loth Silber enthält, wird 12löthiges Silber genannt, u. s. w. Der schwedische Speciesthaler enthält auf die Mark 14 Loth und 1 Grän feines Silber, und wiegt $2\frac{2}{3}$ Loth Münzgewicht oder etwas weniger als $2\frac{2}{11}$ Loth Victualiengewicht. Der preussische Thaler enthält $1\frac{1}{7}$ Loth oder $20\frac{4}{7}$ Grän feines Silber. $10\frac{1}{2}$ preuss. Thaler wiegen 1 Mark, und enthalten 216 Grän feines Silber, 14 Thaler enthalten also 1 feine Mark. In Frankreich wird der Silbergehalt nach Tausendtheilen bestimmt, und das Feinsilber mit $^{1000}/_{1000}$ bezeichnet. Die französische Silbermünze hat einen Silbergehalt von $^{900}/_{1000}$, oder sie enthält in 1000 Theilen

900 Th. Silber. — Da man bei der Ausmünzung im Grossen gerade bis auf die letztere Zahl weder das Gewicht des Münzstücks, noch die Löthigkeit des Silbers treffen kann, so wird ein Remedium erlaubt, innerhalb welchem der Gehalt und das Gewicht, oder, wie man sagt, Schrot und Korn, etwas grösser oder geringer, als die Vorschrift sein kann, was jedoch niemals so bedeutend werden darf, dass nicht die Münze in einem grösseren Posten gleichen Silberwerth hat, er mag gerechnet oder gewogen werden. — Das in Schweden zu Hausgeräthen verarbeitete Silber muss, nach den Verordnungen, 13 Loth 4½ Grän Silber enthalten, mit einem Remedium von 2¼ Grän. Um die Silberarbeiter zu hindern, den Käufer durch einen zu grossen Zusatz von Kupfer zu betrügen, unterhält der Staat ein Controlwerk, wo jedes verfertigte Stück Silber auf seinen Silbergehalt geprüft, und wenn es nachher richtig befunden, mit dem Stempel des Control-Comptoirs versehen wird; es erhält dann den Namen controlirtes Silber. Findet es sich, dass das Silber nicht mehr als 13 Loth Silber auf die Mark enthält, so erhält man zwar die Erlaubniss, es mit dem Stempel zu versehen, aber dieses geschieht dann gegen eine doppelte Stempelabgabe. Diese ist so eingerichtet, dass der Fabrikant dabei am meisten leidet, denn die wenigen Grän Silber, die dem Käufer fehlen, haben keinen grossen Werth, und sind weit weniger werth, als die vermehrte Stempelabgabe. Findet es sich, dass die Arbeit weniger als 13 löthig ist, so wird sie bei dem Controliren zerschlagen und die Stücke werden dem Fabrikanten wieder zugestellt. Die Controlirung geschieht auf die Art, dass ganz kleine Stücke von der unteren Seite der noch unpolirten Arbeit abgeschabt, genau gewogen und mit Blei abgetrieben werden, wobei dieses das Kupfer in Schlacke verwandelt und das Silber zurücklässt; das rückständige Silberkorn wird sodann gewogen und der Silbergehalt bemerkt. Diese Arbeit erfordert viel Uebung, um so im Kleinen mit gehöriger Genauigkeit bewerkstelligt werden zu können.

Die Operation, wodurch das Kupfer durch Zusammenschmelzung mit Blei und durch die Verschlackung des Blei's und des Kupfers vom Silber abgeschieden wird, nennt man das Cupelliren, Abtreiben auf der Capelle, und sie

gründet sich darauf, dass das Bleioxyd mit dem Kupferoxyd eine schmelzbare Masse bildet, die vom Metall selbst abfliesst und in die Poren der Capelle, auf welcher man das Metallgemische verbrennt, eindringt.

Die Capelle wird entweder von wohl ausgelaugter Birkenasche, oder aus Knochenasche gemacht, oder aus einem Gemenge von beiden. Sie wird auf die Art verfertigt, dass eine Form von Messing, die tiefer ist, als die Dicke der Capelle werden soll, mit der etwas angefeuchteten Asche gefüllt und diese nachher mit einem Stahlstempel, dessen Bodenfläche polirt ist, und ungefähr dieselbe Rundung wie ein Uhrglas hat, in der Form zusammengedrückt wird. Der Stempel wird mit einigen sehr starken Hammerschlägen niedergestossen, und man muss alle Asche auf einmal einlegen, weil sich sonst die Capelle beim Gebrauch in Schichten trennt. Sie wird sehr behutsam getrocknet und vor dem Gebrauch geglüht. Ein Theil vom Gewicht der Capellmasse saugt beim Abtreiben das durch 2 Th. Blei gebildete Oxyd ein, wonach man also die Grösse der Capelle wählt. Wenn man Blei und Kupfer allein zusammenschmilzt, so wird 1 Th. Kupfer von 6 Th. Blei zur Schlacke gebracht; aber wenn das Kupfer mit Silber legirt ist, muss eine weit grössere Quantität Blei dazu angewandt werden. Man hat die Menge des erforderlichen Blei's nach folgenden Verhältnissen bestimmt: 1 Th. Kupfer mit 30 Th. Silber erfordern 128 Th. Blei, mit 15 Th. Silber 96 Th. Blei, mit 7 Th. Silber 64 Th. Blei, mit 4 Th. Silber 56 Th. Blei, mit 3 Th. Silber 40 Th. Blei, mit 1 Th. Silber 30 Th. Blei, mit $^1/_3$ Silber 20 Th. Blei, und mit $^1/_{15}$ Silber 17 Th. Blei. — Es versteht sich, dass das Blei, dessen man sich hierzu bedient, ganz silberfrei sein muss; oder wenn es Silber enthält, so muss dieser Gehalt auf's Genauste bestimmt sein, um abgerechnet werden zu können. Um nun im Voraus die Löthigkeit des Silbers ungefähr bestimmen zu können, bedient man sich der Probirnadeln und des Probirsteins. Jene werden aus Silber und Kupfer gemacht, und enthalten 16 bis 1 löthiges Silber; dieser ist, wie ich beim Golde schon anführte, eine feine, schwarze Kieselschieferart, die glatt geschliffen ist, und die, wenn man darauf metallische Striche gemacht hat, durch Waschen mit Salpetersäure davon gereinigt werden kann. Auf diesen

diesen Stein streicht man mit dem Silber, welches geprüft werden soll, so dass man einen kleinen metallischen Strich bekommt, und neben diesem macht man nachher Striche mit den Probirnadeln, welche dem Silber an Löthigkeit am nächsten zu liegen scheinen, und schliesst dann von dem Striche der Probirnadel, der mit der Farbe des mit dem Silber gemachten Strichs am nächsten übereinkam, auf den Silbergehalt des letzteren. Das Silber wird darauf mit einem polirten Hammer auf einem polirten Amboss zu dünnem Bleche ausgehämmert, und dieses Blech in kleine 4seitige Stückchen geschnitten. Man wiegt es genau und wickelt es nachher in ein Stückchen dünnes, ausgehämmertes Blei ein, dessen Gewicht bekannt ist, und welches von dem übrigen Blei, womit das Silber abgetrieben werden soll, abgezogen wird*).

Die Operation wird in einem eigenen Ofen, dem Cupellir- oder Probirofen, in welchen eine backofenförmige Muffel eingesetzt ist, vorgenommen**). Die Feuerung geschieht rings um die Muffel, und in diese werden die Capellen eingesetzt. Sobald die Muffel bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie zum Abtreiben hinreichend warm. Man setzt dann die leere Capelle ein, welche allmälig tiefer hineingeführt wird, bis sie zu glühen anfängt. Das abgewogene Blei wird darauf eingelegt, und um es bald zum Oxydiren zu bringen, legt man in die Muffelöffnung eine glühende Kohle. Nachdem die Oberfläche des Blei's in Bewegung gekommen ist, oder wenn es, wie man sagt, treibt, so legt man das in Blei eingewickelte Silber am liebsten auf die innere Kante

*) Statt dieser Probirnadeln nimmt Oersted dieselben Legirungen in Gestalt von Platten, und bringt zwischen denselben und dem zu probirenden Silber einen elektrischen Strom hervor, den er durch einen sehr empfindlichen elektromagnetischen Multiplicator gehen lässt, indem er beobachtet, ob die Nadel westlich oder östlich abweicht. Hierdurch findet man, ob die Silberprobe feiner oder geringhaltiger als die Probeplatte ist. Man wählt alsdann eine andere Platte, die sich der Silberprobe mehr nähert, beobachtet ihre Wirkung, und findet so in wenigen Augenblicken diejenige heraus, welche sich der Silberprobe am meisten nähert. Indem man abwechselnd Säuren, kaustische Alkalien oder Salze als flüssige Leiter anwendet, kann man selbst entdecken, ob das Silber, ausser mit Kupfer, noch mit anderen Metallen legirt sei.

**) Siehe diese Artikel im letzten Th.

der Capelle, und mit der Vorsicht, dass die glatte Oberfläche der Capelle nicht davon gerieben oder beschädigt werde. Man vermindert dann die Hitze dadurch, dass die Kohle nicht wieder in die Oeffnung der Muffel gelegt wird, damit das Blei überall gleich treibe, wobei ein kleiner Rauch von ihm in die Höhe steigt und sich gegen das Gewölbe der Muffel erhebt. Man erhält das Blei in einem gleichmässigen Treiben, welches das eben beschriebene doch nicht übersteigen darf; man hütet sich indess auf der anderen Seite, dass die Temperatur nicht so niedrig werde, dass das Bleiglas nicht mehr fliesst. Je mehr Blei verbrannt ist, um so schwerflüssiger wird die rückständige, silberhaltige Metallmasse. Wenn daher die Kugel sich zu runden und mit Regenbogenfarben auf der Oberfläche zu spielen anfängt, legt man wieder eine Kohle in die Oeffnung der Muffel bis das Silber geblickt hat, das heisst, bis das Silber, wenn alles Blei verbrannt ist, mit spiegelglänzender Oberfläche zurückbleibt. Man lässt es nach dem Blicken einige Minuten in der Muffel stehen, damit alles Bleiglas von der Capelle eingesogen werde, und lässt darauf das Silber durch allmäliges Hervorrücken der Capelle langsam abkühlen; sobald das Silber erstarrt ist, löst man es, so heiss wie es ist, vom Boden der Capelle ab. Je grösser das Korn ist, um so mehr Vorsicht muss man beim Erkalten anwenden, wenn es nicht spritzen soll, wobei leicht etwas Silber verloren geht. Man kratzt das Bleioxyd vom erkalteten Korn ab, und wiegt dieses. Der Gewichtsverlust bei der Operation war der Gehalt des Silbers an Kupfer oder anderen oxydirbaren Metallen. Goldarbeiter verrichten im Grossen diesen Prozess, um ein sehr kupferhaltiges Silber zu reinigen, wobei sie sich eines Tests bedienen, so wie man es bei der letzten Umschmelzung des Silbers auf den Silberwerken macht.

In neuerer Zeit indessen hat man diese Prüfungsmethode für den Grosshandel mit Silber nicht zuverlässig genug gefunden, da sehr unbedeutende Umstände, die sich weder vermeiden noch reguliren lassen, Verschiedenheiten zwischen den mit demselben Silber angestellten Proben veranlassen, Verschiedenheiten, die ungeachtet aller im Uebrigen angewandten Genauigkeit, bis zu $\frac{1}{2}$ proc., und bei geringerer Sorgfalt des Probirers selbst bis zu $\frac{2}{3}$ und $\frac{9}{10}$ eines proc.

gehen können. Besonders trifft diese Unsicherheit bei Silber ein, welches zwischen 50 und 90 proc. Silber enthält. Bei reinerem, so wie auch bei stärker legirtem Silber giebt die Cupellation ziemlich gut übereinstimmende Proben. Aber gerade solches Silber mit den genannten Gehalten wird am meisten der Probirung unterworfen. Aus diesen Gründen hat Gay-Lussac eine Probirungs-Methode auf nassem Wege eingeführt, die in Frankreich schon allgemein im Gebrauch ist und es wahrscheinlich auch bald in anderen Ländern sein wird. Diese Methode besteht darin, dass man eine abgewogene Menge des zu prüfenden Silbers in reiner Salpetersäure auflöst, und beobachtet, wie viel von einer Kochsalzlösung von bekanntem Salzgehalt zur genauen Ausfällung des Silbers erforderlich ist. Das Silber wird dabei als Chlorsilber niedergeschlagen, welches sowohl in Wasser als verdünnten Säuren vollkommen unlöslich ist. Der Silbergehalt wird dabei nicht aus dem Gewicht des gefällten Chlorsilbers, sondern nach dem Gewicht, oder besser nach dem Maass der verbrauchten Kochsalzlösung bestimmt. Dass das Silber vollständig niedergeschlagen sei, erkennt man leicht daran, dass bei fernerem Zusatz von einem oder einigen Tropfen Salzlösung zur gefällten Flüssigkeit keine weitere Unklarheit entsteht. In einer Flüssigkeit, die 100 Gramm wiegt, verursacht ein Silber-Niederschlag, der nicht mehr als 1 Milligramm wiegt, schon ein ganz deutliches Milchigwerden, und hat sich die Flüssigkeit vollkommen geklärt, so ist die Unklarheit, die durch Fällung von ¼ Milligramm Silber entsteht, noch ganz deutlich zu bemerken. Die gefällte Flüssigkeit wird eine oder höchstens zwei Minuten lang sehr stark geschüttelt, wodurch sie sich nach wenigen Augenblicken so gut klärt, dass die Unklarheit, die durch Fällung von ½ Milligramm unausgefällten Silbers bewirkt wird, sichtbar werden kann. Die Gegenwart von Kupfer, Blei oder anderen Metallen ändert nicht im Geringsten die Quantität Kochsalz, die zur Ausfällung eines gegebenen Gewichts Silbers erforderlich ist. Wendet man von der Silberprobe einen Gramm an, so muss die Kochsalzlösung so eingerichtet sein, dass, wenn man wägt, gerade 100 Gramm davon zur Niederschlagung von 1 Gramm Silber erforderlich sind, oder 100 Cub. Centimeter, wenn man die verbrauchte Salzlösung durch das

Maass bestimmt, was stets das bequemste ist. Diese Quantität der Kochsalzlösung wird in einem in 1000 Theile getheilten Gefäss abgemessen, und dadurch der Silbergehalt ohne alle Rechnung gefunden, weil die Anzahl von Tausendtheilen der Lösung, die zur Ausfällung erforderlich war, genau die Anzahl von Tausendtheilen von reinem Silber ist, die man in der Probe gefunden hat. Um zu diesen Proben nicht ein besonders gereinigtes Kochsalz anwenden zu müssen, was bei einer beständig fortgehenden Silbercontrole nicht unbedeutende Kosten verursachen würde, macht Gay-Lussac von gewöhnlichem käuflichen Kochsalz eine Auflösung in einer nicht so genau bestimmten Menge Wassers, und bestimmt mit der grössten Genauigkeit, wie viel davon zur Ausfällung von 1 Gramm reinen Silbers erforderlich ist. Nachdem diese Quantität dem Gewicht oder Maass nach bekannt ist, wird die Lösung mit so viel Wasser verdünnt, dass 100 Gramm dem Gewicht nach, oder 100 Cub. Centimeter dem Maass nach, je nachdem man Gewicht oder Maass anwendet, gerade 1 Gramm Silber ausfällen. Waren z. B. 28 Grm. oder Cub. Centimeter zur Ausfällung des Silbers nöthig, so werden für jede 28 Grm. oder Cub. Cent. der übrigen Salzlösung 72 Grm. oder Cub. Cent. destillirtes Wasser zugesetzt. Diese Lösung heisst Normallösung. Dieselbe wird mit ihrem 9fachen Gewicht oder Volumen Wassers verdünnt und heisst dann Decimallösung. Da in einer Probe der Silbergehalt gewöhnlich annähernd bekannt ist, so wird der grösste Theil des Silbers zuerst mit der Normallösung ausgefällt, und die Fällung mit der Decimallösung beendigt, wovon ein oder einige überschüssig zugesetzte Tropfen auf das Resultat keinen wesentlichen Einfluss haben. Alsdann werden die verbrauchten Tausendtheile aus beiden Flüssigkeiten in der Art addirt, dass in der Decimallösung 10 Tausendtheile gleich sind mit einem der Normallösung. Bedient man sich des Maasses, so hat die Temperatur auf das angewendete Maass einen Einfluss, der nicht vernachlässigt werden darf, der aber leicht dadurch in Rechnung zu bringen ist, dass man die Ausdehnung beider Flüssigkeiten für jede geänderte Gradzahl ein für allemal bestimmt. Zu diesem Behuf hat Gay-Lussac Tabellen berechnet und bekannt gemacht, welche die Volum-Veränderung über und

unter der Normaltemperatur, die + 15° ist, angeben. Auch hat derselbe zu diesen Proben eigene, sehr bequeme Maassgefässe erfunden. Auf diese Weise lässt sich eine weit grössere Genauigkeit als durch die Capellenprobe erreichen; auch gewinnt man an Zeit, wenn viele Proben auf einmal gemacht werden. Dagegen können die Proben auf nassem Wege nicht mit so kleinen Quantitäten wie die auf trocknem vorgenommen werden, und eignen sich daher am besten zur Probirung von grösseren Silberposten und für die Münzen. Uebrigens beruht die Sicherheit dieser Probirmethode sowohl auf Handgeschicklichkeit und Uebung, als auf einer richtigen Beobachtung des Momentes, wann die Fällung beendigt ist.

Um das Silber vom Kupfer zu reinigen, giebt es noch mehrere Methoden:

1. Die Saigerung, eine Methode, deren man sich im Grossen bedient, und die darin besteht, dass man silberhaltiges Kupfer mit 2½ Th. Blei schmilzt, die geschmolzene Masse zu dicken, runden Kuchen ausgiesst, und diese darauf in einem eigenen Ofen einer Hitze aussetzt, die hinreichend ist, um die Legirung von Blei und Silber, aber nicht das Kupfer, zu schmelzen. Das Blei und das Silber fliessen dann aus und lassen das Kupfer, ein wenig bleihaltig, ungeschmolzen zurück. Das Silber wird darauf durch Abtreiben gereinigt.

2. Das kupferhaltige Silber wird in Salpetersäure aufgelöst und durch hineingestelltes Kupfer gefällt. Diese Methode wird sehr allgemein im Grossen ausgeführt, dabei aber statt Salpetersäure, Schwefelsäure zur Auflösung des Silbers angewendet. Diese Auflösung geschieht gewöhnlich in grossen Platingefässen. Aus der kupferhaltigen schwefelsauren Silberlösung wird das Silber durch hineingestellte Kupferplatten in Gestalt eines grauen Metallpulvers niedergeschlagen, welches gut ausgewaschen, getrocknet und mit etwas Salpeter und Borax in einem Tiegel zusammengeschmolzen wird, wobei der Salpeter die kleine Menge mit niedergeschlagenen Kupfers oxydirt und verschlackt. Diese Methode gewährt zweierlei Vortheil, erstlich, dass hierbei so viel Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd) als Nebenprodukt gewonnen wird, dass dadurch ein grosser Theil der Scheidungskosten gedeckt wird, und zweitens, dass man den geringen Goldgehalt im

Silber, der 1/1000 bis 1/1200 beträgt, dabei zugleich gewinnt. Dieses Gold bleibt, während sich Kupfer und Silber auflösen, ungelöst zurück.

3. Man löst das legirte Silber in Salpetersäure auf, und schlägt daraus das Silber, wie schon angeführt wurde, durch Kochsalzlösung nieder.

4. Das legirte Silber wird in Salpetersäure aufgelöst und das Kupferoxyd durch kohlensaures Alkali niedergeschlagen; diess lässt sich aber nicht so treffen, dass nicht Kupfer in der Auflösung zurückbleibt oder Silberoxyd niedergeschlagen wird. Beide werden zwar auf einmal niedergeschlagen, aber nachdem sie eine Weile digerirt worden sind, schlägt das kohlensaure Silberoxyd das aufgelöste Kupferoxyd nieder.

Der Silbermünze und silbernen Geschirren giebt man eine weissere Oberfläche, als sie es in Ansehung des Kupfergehalts sonst haben würden, durch eine Operation, die man das Weisssieden nennt, und welche so geschieht, dass man das Silber in einer Auflösung von Weinstein und Kochsalz oder mit verdünnter Schwefelsäure kocht, von der das Kupfer aufgelöst wird, während das Silber an der äussersten Oberfläche rein zurückbleibt. Im Kleinen erreicht man dasselbe durch Waschen mit kaustischem Ammoniak.

Die Anwendung des Silbers ist allgemein bekannt. Das salpetersaure Silberoxyd wird in der Heilkunde angewendet.

8. Quecksilber. (*Hydrargyrum.*)

Das Quecksilber ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Es kommt nur sparsam und an wenigen Stellen vor; nur in geringer Menge findet es sich gediegen, in Gestalt kleinerer und grösserer Tropfen in Thonschiefer und Sandstein; noch seltener findet man es als Quecksilberchlorür und als Selenquecksilber. Am häufigsten kommt das Quecksilber mit Schwefel verbunden oder als Zinnober vor. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind bei Moschel im Bairischen Rheinkreis, zu Idria in Illyrien, zu Horzowitz in Böhmen, zu Almaden in Spanien, in China, und in Ost- und Westindien.

Aus den zinnoberhaltigen Erzen wird das Quecksilber auf verschiedene Weise gewonnen. Im bairischen Rheinkreis, wo man diese Operation am vollkommensten ausführt, wird

das ausgesuchte Erz mit zu Staub gelöschtem kaustischen Kalk gemengt, das Gemenge in gusseiserne Retorten gefüllt und bei allmälig verstärkter Hitze das Quecksilber abdestillirt. Dasselbe wird in thönernen, mit Wasser gefüllten Vorlagen aufgefangen, welche an die Retorten anlutirt werden. Diese Operation beruht darauf, dass der Schwefel des Zinnobers von der Kalkerde gebunden, und das Quecksilber frei wird. — In Spanien wird das Erz in eigenen Oefen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt und das Quecksilber in Dämpfe verwandelt wird, die in Aludeln aufgefangen werden, welche so gestellt sind, dass die Dämpfe darin condensirt werden können. Diese Operation bewirkt eine Ersparung an Brennmaterial, aber es geht viel Quecksilber verloren. Von den Werken wird das Quecksilber theils in Hammels- oder Kalbsfellen, theils in zugeschraubten Flaschen von Schmiedeeisen in den Handel gegeben.

Das auf diese Art erhaltene Quecksilber ist ziemlich rein. Indessen ist das käufliche Quecksilber gewöhnlich durch fremde Metalle verunreinigt, von denen es durch Destillation befreit werden kann. Diese geschieht am besten mit kleineren Quantitäten in starken gläsernen Retorten, in welche man vorher ⅓ oder ¼ vom Gewicht des Quecksilbers Eisenfeile eingelegt hat. An die Retorte legt man eine mit Wasser halb gefüllte Vorlage, in die der Hals der Retorte so weit eingeführt wird, dass er über dem Wasser steht, und wenn er nicht die gehörige Länge haben sollte, kann er mit einem Rohr von Papier verlängert werden, um nämlich zu verhindern, dass nicht das heisse Quecksilber unmittelbar auf's Glas falle, wodurch es leicht gesprengt werden würde. Vollkommen rein kann jedoch das Quecksilber auf diese Weise nicht erhalten werden, theils weil es im Kochen Tröpfchen mechanisch aufwirft, die mit in die Vorlage fallen, und theils weil gewisse Legirungen, z. B. von Wismuth und Zink, wirklich zum Theil mit dem Quecksilber überdestilliren. In seiner vollkommensten Reinheit erhält man das Quecksilber nur durch Destillation eines Gemenges von gleichen Gewichtstheilen reinen Zinnobers und Kalkerde oder Eisenfeile; oder von Zinnober mit seinem 6fachen Gewicht Mennige, in welchem letzteren Falle Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in der Retorte zurückbleiben. Es verflüchtigt sich hierbei

das Quecksilber im Augenblick der Entbindung, und es findet gar kein mechanisches Aufstossen des Quecksilbers statt. Man kann auch das Quecksilber reinigen, wenn es mit einer geringen Quantität Salpetersäure, oder mit einer Auflösung von Quecksilberchlorid digerirt wird, wodurch die fremden oxydationsfähigeren Metalle ausgezogen werden. Gewöhnlich ist das destillirte Quecksilber mit Wismuth verunreinigt; diess soll, nach **Serullas**, sehr leicht zu entdecken sein, wenn man einen Tropfen Kaliumamalgam hineinbringt und Wasser darauf giesst; es bilde sich alsdann auf der Oberfläche des Quecksilbers ein schwarzes Pulver, welches noch sichtbar werde, wenn das Quecksilber nur $1/1200$ Wismuth enthält.

Das Quecksilber ist bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft flüssig oder geschmolzen; seine Oberfläche ist glänzend und seine Farbe dem Silber sehr ähnlich; es fliesst in runden Kugeln, welche, wenn das Quecksilber von irgend einem fremden Metall verunreinigt ist, nach hinten zugespitzt sind und einen Schwanz hinter sich lassen. Es erstarrt bei einer Kälte von 40 Graden, und ist dann geschmeidig, weich, und giebt einen dumpfen Klang, dem des Bleies ähnlich. Es schiesst im Erstarren in regelmässigen, octaëdrischen Krystallen an. Das eigenthümliche Gewicht vom flüssigen Quecksilber ist, nach **Cavendish** und **Brisson**, 13,568, oder, nach **Biddle**, 13,613; nach **Kupffer** ist es bei $+ 4^0 = 13{,}5886$, bei $+ 17^0 = 13{,}5539$, und bei $+ 26^0 = 13{,}535$. Nach **Schulze's** Berechnung ist das spec. Gewicht des erstarrten Quecksilbers $= 14{,}391$. Das Quecksilber ist ein guter Wärmeleiter, aber es hat eine sehr geringe Wärmecapacität. Es wird von der Wärme in allen Temperaturen, bis zum Siedpunkt, gleichförmig ausgedehnt, und dieser Punkt fällt, nach **Heinrich's** Versuchen, bei $+ 356\frac{1}{4}{}^0$, oder, nach **Dulong** und **Petit**, bei $+ 360^0$. Nach **Dumas** ist das spec. Gewicht des gasförmigen Quecksilbers 6,976. Ungeachtet seines hohen Siedpunkts verdampft jedoch das Quecksilber bei viel niedrigeren Temperaturen. Legt man einen Tropfen Quecksilber auf den Boden einer Flasche, und befestigt an dem Pfropfe derselben ein Goldblatt, so wird dasselbe, nach **Faraday's** Beobachtung, nach einigen Tagen während einer Temperatur von $+ 20^0$ bis 25^0, amalgamirt; bei 0^0 findet diess nur dann statt, wenn das Goldblatt sehr

nahe über dem Quecksilber hängt. Nach Stromeyer's Beobachtung kann sich das Quecksilber bei +60° bis 80° in bedeutender Menge mit Wasserdämpfen verflüchtigen.

Das Atom des Quecksilbers wiegt 1265,823, und wird mit Hg bezeichnet. Das Doppelatom Hg, wiegt 2531,645.

Quecksilberoxyde. Das Quecksilber hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Es hält sich unverändert an der Luft und im Wasser, wird von concentrirter Chlorwasserstoffsäure beinahe gar nicht angegriffen, aber von Salpetersäure wird es mit Entwickelung von Stickoxydgas aufgelöst. Bei einer höheren Temperatur, die jedoch den Siedepunkt des Quecksilbers nicht übersteigen darf, wird es langsam oxydirt, aber bei einer noch höheren Temperatur wird das Oxyd reducirt. Entladet man eine kräftige elektrische Säule durch eine sehr kleine Quecksilberperle, so wird das Metall umhergeworfen, es oxydirt sich und bildet glühende Funken. Wir kennen nur zwei Quecksilberoxyde, welche beide Salzbasen sind.

1. Quecksilberoxydul. Es wird erhalten, wenn Quecksilberchlorür (Calomel) in feinem Pulver mit einer Lauge von kaustischem Kali digerirt, oder wenn salpetersaures Quecksilberoxydul mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen wird, und in letzterem Falle mit der Vorsicht, dass nur die Hälfte des Oxydulgehalts ausgefällt wird. Wenn man das Oxydul aus Quecksilberchlorür und kaustischem Kali bereitet, so muss man, nach Donovan's Angabe, das Salz äusserst fein pulverisiren und einen grossen Ueberschuss an Kalilauge auf einmal zusetzen. Geschieht dieses nicht, so enthält das abgeschiedene Oxydul ein Gemenge von Quecksilber mit dem Oxyd, und Chlorwasserstoffsäure zieht daraus das Oxyd aus; von dem richtig dargestellten Oxydul löst sie dagegen nichts auf. Eine andere Bereitung werde ich beim salpetersauren Quecksilberoxydul anführen. Das Oxydul ist ein schwarzes Pulver, von 10,69 spec. Gewicht nach Herapath, welches, im Tageslichte sowohl als bei + 100°, in metallisches Quecksilber und Oxyd zersetzt wird; man darf also bei der Bereitung mit kaustischem Kali gar keine Wärme anwenden. Wird das Oxydul in trockner Form gelinde erhitzt, so verfliegt metallisches Quecksilber, und es bleibt gelbes Oxyd zurück. Die älteren Lehrbücher führen an, dass

sich das Quecksilber durch Schütteln in dieses Oxydul verwandeln lasse, und dass Boerhave es erhalten habe, als er eine bis zu ¼ ihres Gehalts gefüllte Flasche an einem Mühlenrade befestigt hätte. Da mehrere andere Chemiker dasselbe Oxydul auf ähnliche Weise erhalten haben, kann ich zwar ihre Erfahrung nicht abläugnen; aber es ist gewiss, dass der Versuch mit vollkommen reinem Quecksilber nicht unter einer andern Bedingung gelingt, als dass sich irgend ein fremder Stoff zwischen die kleinsten Theile des geschüttelten Quecksilbers legt und ihr Zusammenlaufen verhindert. Das erhaltene Pulver ist dann nicht Oxydul, sondern fein vertheiltes Metall, und dieses Pulver erhält man auch, wenn Quecksilber mit Fett, Sand, Glaspulver, Terpenthin, Speichel u. s. w. gerieben wird; aber dieses Pulver, so ähnlich es auch dem Oxydul scheinen mag, amalgamirt augenblicklich Messing, Gold, Silber u. m. a., wenn sie damit gerieben werden. Löst man Blei in Quecksilber auf und schüttelt das Gemenge, so wird der grössere Theil davon binnen kurzer Zeit in ein schwarzes, voluminöses Pulver verwandelt. Legt man dieses in einen Mörser, und drückt mit dem Pistill darauf, so springen augenblicklich Tausende von Metallkugeln hervor, wenn die Haut von Bleisuboxyd, durch welche sie getrennt waren, durch das Reiben weggenommen wird. Es scheint also ziemlich ausgemacht zu sein, dass alle die pharmaceutischen Präparate, die durch Zusammenreiben des Quecksilbers mit verschiedenen zähen Stoffen, z. B. Fett, Gummiauflösung u. a. m., das Quecksilber in metallischer Form, nur fein vertheilt, enthalten. Das Verhalten des Quecksilberoxyduls zum Wasser, den Alkalien, Erden u. s. w., ist nicht untersucht. Man hat eine alte Erfahrung, dass Wasser, mit Quecksilber gekocht, eine wurmtreibende Eigenschaft erlangt; aber die Versuche, welche damit sollen gemacht worden sein, haben kein aufgelöstes Quecksilber darin entdekken können, welches in diesem Fall sich in oxydirtem Zustande hätte darin befinden müssen. Ein aus dem salpetersauren Oxydulsalze mit kaustischem Alkali gefälltes Quecksilberoxydul wird als Arzeneimittel gebraucht, und gewöhnlich *Mercurius solubilis Hahnemanni* genannt.

Nach Sefström enthält das Quecksilberoxydul 96,20 proc. Metall und 3,80 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin

3,95 oder fast 4 Sauerstoff auf. Es besteht aus 2 Atomen Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, $\dot{H}g$, sein At. wiegt 2631,645.

2. *Quecksilberoxyd.* Es entsteht, wenn Quecksilber einem anhaltenden Kochen ausgesetzt wird, oder durch die Zersetzung des salpetersauren Oxydsalzes bei einer höheren Temperatur. Auf erstere Weise wird es am sichersten rein erhalten. Die Vorschrift dazu ist folgende: In einen langhalsigen Glaskolben giesst man Quecksilber, und zieht den Hals des Kolbens zu einer Haarröhre aus. Man stellt nun den Kolben auf eine Sandcapelle, wo er mehrere Monate lang bei einer so hohen Temperatur gehalten wird, dass das Quecksilber sich stets in einem gelinden Kochen befindet. Der lange Hals und die enge Oeffnung verhindern die Abdampfung des Metalls, und durch die zur Haarröhre verengte Oeffnung findet eine allmälige Umwechselung der Luft statt, in dem Maasse als der Sauerstoff von dem kochenden Metall verzehrt wird. Das Quecksilber verwandelt sich dann allmälig in ein dunkeles, rubinrothes Pulver und bildet nicht selten Krystalle. — Man erhält es aus dem salpetersauren Salze, wenn dasselbe in einem Tiegel langsam erhitzt wird, bis die Salpetersäure völlig verjagt ist, und sich kein Stickoxydgas aus der beinahe zum Rothglühen erhitzten Masse mehr entwickelt. In Hinsicht der am wenigsten kostspieligen Art, dieses Oxyd zu gewinnen, hat man folgende Vorschrift gegeben: 4 Th. Quecksilber werden durch Kochen in der dazu erforderlichen Menge Salpetersäure aufgelöst, das Salz wird zur Trockne abgedampft und mit 3½ Th. metallischen Quecksilbers durch Reiben vermischt, worauf das Gemenge in einer Retorte erhitzt wird, bis sich daraus kein Geruch von Stickstoffoxydgas mehr verbreitet. Das zugesetzte Quecksilber wird dann auf Kosten der mit dem Quecksilberoxyde im Salze verbundenen Salpetersäure oxydirt. Dieses Oxyd wird in Holland fabrikmässig bereitet und kommt als ein rothes, glänzendes, in Schuppen krystallisirtes Pulver von 11,074 spec. Gewicht im Handel vor. Wenn es in den Apotheken bereitet wird, so erhält man es öfters von einer rothgelben Farbe und in Pulverform; aber man setzt einen grossen Werth darauf, es krystallinisch zu erhalten. Man erreicht diesen Zweck am besten, wenn man das trockene, krystallisirte Salz in einen Tiegel legt, der zwischen vorher

zum Glühen gebrachte Kohlen so gestellt wird, dass der geringe Luftzug nur ein schwaches Feuer während des Verbrennens der Kohlen erlaubt. Je langsamer die Erhitzung vor sich geht, um so besser wird das Ansehen des Präparats, und es ist dabei nöthig, dass sich die Hitze an der Oberfläche des Tiegels nicht zu der Stärke erhöhe, dass das Oxyd reducirt wird. Zu dieser Operation ist ausserdem nöthig, dass sowohl die Salpetersäure, worin das Quecksilber aufgelöst worden ist, frei von Chlor gewesen sei, als dass das Brennen in einem bedeckten Platintiegel geschehe, wodurch die rechte Temperatur besser getroffen und die Masse eher davon durchdrungen werden kann. Dieses rothe, krystallinische Ansehen ist jedoch kein Beweis von der Reinheit des Oxyds; denn ein Oxyd mit der schönsten Krystallisation kann noch ein wenig Salpetersäure enthalten; die gelbere Farbe des auf gewöhnliche Art bereiteten Qxyds beweist auch nicht, dass dieses unrein sei, weil das Quecksilberoxyd durch Pulvern immer diese Farbe erhält. — Bei einer höheren Temperatur ist es schwarz, wird aber bei dem Erkalten mehr und mehr roth, und hat bei einer gewissen Temperatur eine ausnehmend schöne, rothe Farbe. Man wendet das rothe Quecksilberoxyd als Arzeneimittel an, und innerlich vorzugsweise das durch Kochen des Metalls bereitete, da die Aerzte eine Verschiedenheit in der Wirkung zwischen diesem und dem aus dem salpetersauren Salz bereiteten Oxyd gefunden haben wollen, was in einem Salpetersäuregehalt in dem letzteren Oxyde begründet sein kann. Dieser kann jedoch ausgezogen werden, wenn das Oxyd fein pulverisirt, und mit einer verdünnten Lauge von kaustischem Kali digerirt wird, worauf man es auswäscht und trocknet. Salpetersäure befindet sich jedoch nur darin, wenn das Oxyd nicht mit Sorgfalt bereitet ist. Wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid mit einer überschüssig zugesetzten Lauge von kaustischem Kali gemischt wird, so schlägt sich ein schweres, citrongelbes Pulver nieder, welches sehr fein zertheiltes Quecksilberoxyd ist. Bei seiner Bereitung ist es nöthig, dass das Alkali vorwalte, weil man sonst ein basisches Salz erhalten kann; seine Farbe wird dann dunkelbraun oder schwarz.

Das Quecksilberoxyd wird beim Glühen zersetzt, giebt Sauerstoffgas und metallisches Quecksilber, welches, weil

die Reduction bei einer den Siedpunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur geschieht, in Gasform verwandelt wird. Man erhält auch dadurch reines Quecksilber, dass man das rothe Oxyd in einer gläsernen Retorte destillirt, wobei bloss das Quecksilber reducirt wird und die fremden Metalle in der Retorte oxydirt zurückbleiben. Aber das auf diese Weise erhaltene Quecksilber scheint einen Theil des bei der Zersetzung entwickelten Sauerstoffgases in seiner Masse eingeschlossen zu enthalten. Es überzieht sich immer mit einem Häutchen, und kann nicht zu Thermometern und Barometern angewandt werden, in denen es nach kurzer Zeit anläuft. Durch Kochen mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure verliert es jedoch diese Eigenschaft. Wenn geschlämmtes Oxyd unter Wasser der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird, so nimmt es an der Oberfläche eine schwarze Farbe an, und es entwickelt sich, nach Donovan's Versuchen, Sauerstoffgas in feinen Blasen. Das Quecksilberoxyd ist, nach seinen Versuchen, etwas in Wasser auflöslich, so dass, wenn man Quecksilberoxyd mit reinem, destillirtem Wasser kocht und bloss einen Tropfen schwaches, kaustisches Ammoniak zusetzt, eine geringe Trübung von einer unauflöslichen Verbindung des Oxyds mit dem Alkali entsteht.

Das Verhalten des Quecksilberoxyds zu den Alkalien und Erden ist noch grösstentheils unbekannt. Nach Bucholz wird es durch Kochen von Barytwasser aufgelöst. Wird das feingeriebene Oxyd mit Ammoniak digerirt, so verwandelt es sich zu einer weissen Salzmasse, die, erhitzt, Ammoniak entwickelt und rothes Oxyd zurücklässt. Das Ammoniak löst nichts davon auf.

Nach Sefström sind im Quecksilberoxyd 100 Th. Metall mit 7,9 Sauerstoff verbunden, oder mit doppelt so viel als im Oxydul; es enthält also 92,68 proc. Metall und 7,32 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Quecksilber und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Hg}$, und sein Atom wiegt 1365,823. — Berechnet man die Zusammensetzung der Quecksilberoxyde nach dem von Dumas gefundenen spec. Gewicht des Quecksilbergases, so würde das Quecksilberoxyd auf 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumen Quecksilbergas, und das Quecksilberoxydul, auf 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Quecksilbergas enthalten.

Das in den Apotheken vorräthige Quecksilberoxyd ist oft

absichtlich mit Mennige oder Ziegelmehl verfälscht. Dieses wird durch's Erhitzen des Oxyds vor dem Löthrohr entdeckt, wobei Blei oder Ziegelpulver auf der Kohle zurückbleiben. Man bemerkt diess auch, wenn das Oxyd zum äusserlichen Gebrauch, mit Basiliksalbe gemischt, vorgeschrieben wird. Das Gemenge wird nach 24 Stunden blaugrau, wenn das Oxyd rein war, war es aber verfälscht, so behält es seine rothe Farbe. Diese Veränderung rührt von der Reduction des Oxyds her. Auch durch Zusatz von Salpetersäure kann die Anwesenheit der Mennige entdeckt werden, weil sich braunes Bleisuperoxyd bildet, und die Farbe des Oxyds davon dunkeler wird.

Schwefelquecksilber. Mit Schwefel verbindet sich das Quecksilber leicht und giebt eine, nach dem verschiedenen Aggregatzustande verschieden gefärbte Masse, bekannt unter dem Namen Zinnober. Man bereitet ihn auf folgende Art: Man schmilzt 1 Th. Schwefel und giesst, unter stetem Umrühren und in kleinen Antheilen, 6 bis 7 Th. Quecksilber zu. Beide Körper verbinden sich unter Wärmeentwickelung, und die Masse muss durch Bedeckung des Gefässes vor dem Verbrennen geschützt werden. Man erhält eine schwarze, nicht metallische Masse, die man, um den überflüssig zugesetzten Schwefel abzuscheiden, zum feinen Pulver reibt und in einer Porzellanschaale auf einer Sandcapelle erhitzt, wobei der mit dem Quecksilber nicht verbundene Schwefel abdampft. Das erhaltene schwarze Pulver wird darauf in einen Glaskolben gefüllt, dieser in einen Tiegel mit Sand eingesetzt, und die Masse bei Glühhitze sublimirt, während die Mündung des Kolbens nur unvollkommen verschlossen ist. Man erhält dann eine dunkelrothe, glänzende, im Bruch krystallinische Masse, die durch Feinreiben hochroth wird. Diese Bereitung wird besonders in Holland im Grossen vorgenommen. Je grösser die Quantität Zinnober ist, die man auf einmal darstellt, desto schöner wird die Farbe. Es ist ausserdem nöthig, bei dieser Bereitung reines Quecksilber und reinen Schwefel anzuwenden, und den freien Schwefel abzudampfen, welcher sich sonst während der Sublimation im Zinnober mit einmischt und seine Farbe verdirbt. Ich habe angeführt, dass diese Verbindung in der Natur gebildet vorkommt. Man findet sie bisweilen von einer ausserordentlichen Schönheit in rothen,

durchsichtigen, zum rhomboëdrischen Systeme gehörenden Krystallen. Zu Almaden in Spanien wird der krystallisirte und reine Zinnober für sich gesammelt, und zum Bedarf der Maler und Siegellackfabrikanten als Farbe verkauft.

Der Niederschlag, welchen man erhält, wenn eine Auflösung von Quecksilberchlorid durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird, hat dieselbe Zusammensezzung wie der Zinnober. Gleichwohl ist dieser Niederschlag schwarz, voluminös, pulverförmig, und gleicht, dem Ansehen nach, dem Zinnober nicht im geringsten. Bei der Sublimation giebt er jedoch Zinnober, ganz so wie die schwarze Masse, welche man durch Zusammenschmelzung des Quecksilbers mit dem Schwefel erhält. Durch Zersetzung mit Mennige fand Sefström darin dieselbe Quantität Schwefel und Quecksilber, wie im Zinnober, ohne eine bemerkbare Spur von Wasserstoff. Man sieht also, dass hier die Farbe gänzlich von der Aggregation der Theile abhängt, und in ungleichen isomerischen Modificationen begründet ist, wovon besonders die entsprechende Jodverbindung des Quecksilbers ein ganz ungewöhnliches Beispiel darbietet, wie ich bei Beschreibung dieser Verbindung unter den Quecksilbersalzen noch näher angeben werde. Denn obgleich es scheinen könnte, als wäre die Sublimation eine nothwendige Bedingung zur Entstehung der rothen Farbe, so hat man doch mehrere Methoden, sie auf dem nassen Wege hervorzubringen. Die sicherste ist, nach Kirchhof, folgende: 300 Th. Quecksilber werden in einem Mörser von Porzellan mit 68 Th. Schwefel gerieben, welcher mit etwas kaustischem Kali angefeuchtet ist, bis das Quecksilber geschwefelt wird. Es werden darauf 160 Th. in eben so viel Wasser aufgelösten Kalihydrats zugesetzt, und die Masse, unter stetem Umrühren, über der Flamme einer Lampe zwei Stunden lang erhitzt, wobei das abdampfende Wasser wieder durch neues ersetzt wird. Nach Verlauf dieser Zeit wird kein Wasser mehr zugegossen, sondern man lässt die Masse unter fortgesetztem Reiben sich concentriren. Sie wird nun allmälig röther, bekommt eine gallertartige Consistenz und erhält sehr schnell eine vorzüglich schöne rothe Farbe. Das Gefäss wird nun sogleich vom Feuer genommen, weil bei

fortgesetztem Erwärmen die Farbe wieder in ein schmutziges Braun verwandelt wird.

Ein von diesem etwas abweichendes Verfahren ist von Brunner angegeben worden. Nach diesem nimmt man z. B. 300 Gramm reines Quecksilber, 114 Grm. Schwefel, 75 Grm. Kalihydrat und 450 Grm. Wasser. Zuerst reibt man Schwefel und Quecksilber zusammen, wobei man weder Mühe noch Zeit sparen darf, und wozu, bei obiger Menge, wenigstens 3 Stunden erforderlich sind. Hierdurch erhält man eine schwarze Masse, die man unter fortgesetztem Reiben nach und nach mit der obigen Menge kaustischer Lauge übergiesst, welches Gemenge man darauf in einer Porzellanschaale (oder im Grossen in einem eisernen Kessel), unter anfangs beständig fortgesetztem, später nur von Zeit zu Zeit vorgenommenem Umrühren mit einem etwas breiten Pistill, bis auf + 45° erwärmt. Diese Temperatur sucht man so gleichförmig als möglich beizubehalten; sie darf nie 50° übersteigen. Das verdunstete Wasser wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Nach mehreren Stunden fängt die Masse an, ihre Farbe zu verändern und wird schmutzig braunroth. In diesem Zeitpunkt ist die grösste Vorsicht erforderlich, dass nicht die Temperatur + 45° übersteige. Bekommt die Flüssigkeit eine gallertartige Beschaffenheit, so muss mehr Wasser hinzugesetzt werden, so dass das Schwefelquecksilber stets pulverförmig bleibt. Seine Farbe wird nun immer lebhafter roth, oft mit überraschender Schnelligkeit. Hat sie den höchsten Grad erreicht, so kann die Schaale vom Feuer genommen werden, doch ist es gut, sie noch einige Stunden lang einer gelinden Digestionswärme auszusetzen. Die Operation erfordert im Ganzen 10 bis 12 Stunden, bei grösseren Massen noch mehr Zeit. Zuletzt wird der Zinnober mit Wasser ausgewaschen und das noch eingemengte unveränderte Quecksilber durch Schlämmen sorgfältig abgeschieden. Man erhält gegen 330 Grm. Zinnober von der lebhaftesten rothen Farbe. Die davon abgegossene Flüssigkeit enthält Quecksilber aufgelöst. Beim Abdampfen in einer Retorte giebt sie zuerst unterschwefligsaures Kali; concentrirt man die davon abgegossene Lauge noch weiter, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer aus feinen, farblosen, seidenglänzenden Krystallnadeln bestehenden Masse. Diese Substanz ist, nach Brunner, ein

ein Schwefelsalz, bestehend aus Schwefelquecksilber und Schwefelkalium in einer solchen Proportion, dass beide gleich viel Schwefel enthalten. Es enthält ausserdem eine Quantität Krystallwasser, dessen Sauerstoff 5mal so viel beträgt, als zur Umwandlung des Kaliums in Kali erforderlich wäre. Oder, es enthält 54,28 proc. Schwefelquecksilber, 25,33 Schwefelkalium und 20,39 Wasser. Seine Zusammensetzung kann durch $\acute{K}\acute{H}g + 5\bar{H}$ ausgedrückt werden; $\acute{H}g$ bedeutet 1 Atom Schwefelquecksilber, welches in dieser Verbindung in der schwarzen isomerischen Modification enthalten sein muss, da das Salz durch Wasser unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber zersetzt wird.

Auf eine ungleich raschere Art kann man, nach Liebig, den Uebergang der schwarzen Modification des Schwefelquecksilbers in die rothe bewirken, wenn man frisch gefällten, sogenannten weissen Präcipitat (ein basisches Doppelsalz von Quecksilberoxyd mit Salmiak) mit Schwefelammonium *) übergiesst und damit digerirt. Es bildet sich sogleich schwarzes Schwefelquecksilber, welches sich nach wenigen Minuten in lebhaft rothen Zinnober umwandelt, den man zur Erhöhung seiner Farbe noch mit concentrirter Kalihydrat-Lösung gelinde digeriren kann.

Den Uebergang der schwarzen Farbe in die rothe schrieb man früherhin einem Verluste von Wasserstoff zu, und Payssé behauptet, dass der nicht ganz rothe Zinnober diese Farbe annehme, wenn er, zum feinen Pulver gerieben und mit Wasser übergossen, vier Wochen lang an einen feuchten Ort gestellt und unter dieser Zeit oft umgerührt werde. Berthollet fand ebenfalls, dass der mit Schwefelwasserstoffgas erhaltene schwarze Niederschlag nach einiger Zeit in der Flüssigkeit eine rothe Farbe annahm.

Der Zinnober wird beim Glühen in offener Luft zersetzt, giebt metallisches Quecksilber und schwefligsaures Gas. Beim Glühen mit kaustischen, feuerfesten Alkalien, alkalischen Erden, mit den meisten anderen Metallen oder mit ihren Oxyden, wird er zersetzt, und in allen diesen Fällen destillirt metallisches Quecksilber über. Er wird weder von Schwe-

*) Bereitet durch Auflösen von Schwefelblumen in concentrirtem Ammonium-Sulfhydrat bis zur Sättigung.

felsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure, noch von den Auflösungen kaustischer Alkalien angegriffen; aber in Königswasser wird er aufgelöst, und mit Chlor verbindet er sich unter Feuererscheinung, wobei sich Quecksilberchlorid und Chlorschwefel bilden. — Der Zinnober ist eine Schwefelbase und bildet mit flüchtigen Sulfiden flüchtige Schwefelsalze. Auf nassem Wege verbindet er sich auch mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, und mit dem Quecksilber-Chlorid, -Bromid, -Jodid und -Fluorid, wie bei diesen Salzen näher erwähnt ist.

Nach der Analyse von Sefström enthält der Zinnober 13,71 proc. Schwefel und 86,29 Quecksilber. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, $\acute{Hg}$, und sein Atomgewicht ist 1466,988.

Der Zinnober ist eine der vorzüglichsten Farben in der Malerei; besonders ist der chinesische durch die Schönheit seiner Farbe ausgezeichnet. Sie ist immer um so schöner, je feiner er vertheilt ist. Andere behaupten, dass der höchste Grad der Farbe durch eine kleine Menge sehr innig beigemengten Schwefelantimons hervorgebracht werde. Zuweilen wird er mit Mennige verfälscht, was jedoch vorm Löthrohr oder mittelst Salpetersäure leicht zu entdecken ist. In der Heilkunde wird der Zinnober zum Räuchern bei syphilitischen Krankheiten angewendet.

Nach Sefström's Versuchen kann sich das Quecksilber in noch einem anderen Verhältniss mit dem Schwefel verbinden. Dieses geschieht, wenn ein Oxydulsalz mit Wasser vermischt und ein Strom von Schwefelwasserstoffgas hindurchgeleitet, oder wenn das Oxydulsalz mit einem Sulfhydrat zersetzt wird. Das Oxydul wird vom Wasserstoff zu Metall reducirt, und der Schwefel verbindet sich mit dem Quecksilber zur schwarzen, pulverförmigen Masse, welche mit dem Oxydul die Eigenschaft gemein hat, sich bei einer etwas erhöheten Temperatur in metallisches Quecksilber und das vorher erwähnte Schwefelquecksilber zu zersetzen. Bei einer noch höheren Temperatur destillirt das Quecksilber über, und es sublimirt sich darauf der Zinnober. In dieser Schwefelungsstufe, die eine starke Schwefelbase ist, nimmt das Quecksilber halb so viel Schwefel als im Zinnober auf. Sie besteht aus 92,64 proc. Quecksilber und 7,36 Schwefel, oder

aus 2 Atomen Quecksilber und 1 At. Schwefel, $\acute{H}g$, ihr At. wiegt 2732,81, und ihre Zersetzung durch Wärme beruht darauf, dass das eine Atom Quecksilber ausgeschieden wird, und $\acute{H}g$ in seiner schwarzen Modification zurückbleibt.

Phosphorquecksilber. Mit Phosphor verbindet sich das Quecksilber, obgleich nicht unmittelbar. Pelletier erhielt diese Verbindung, als er 2 Th. Quecksilberoxyd mit 1½ Th. Phosphor und Wasser unter öfterem Schütteln digerirte. Es bildete sich dabei phosphorsaures Quecksilberoxyd und Phosphormetall. Dieses letztere ist eine zähe, schwarze Masse, die sich mit einem Messer schneiden lässt, und die bei einer sehr geringen Wärme schmilzt. In offener Luft wird der Phosphor oxydirt, und bei der Destillation geht zuerst Phosphor und dann Quecksilber über. Wenn man Quecksilberchlorür durch Dämpfe von Phosphor zersetzt, so erhält man, ausser metallischem Quecksilber, eine dunkelrothe Verbindung, welche die Hitze, wobei das Quecksilber verfliegt, unverändert aushält, und die ein gesättigtes Phosphorquecksilber zu sein scheint. Sie wird beim Aufbewahren nicht verändert. Nach H. Rose's Angabe bildet sich beim gelinden Erhitzen von Quecksilberchlorid in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Chlorwasserstoffsäure und ein rothgelbes Sublimat, welches Phosphorquecksilber ist. Es kann nicht von Neuem sublimirt werden, sondern zersetzt sich dabei in abdestillirenden Phosphor und zurückbleibendes Quecksilber.

Amalgame. Die Verbindungen des Quecksilbers mit anderen Metallen sind in mehr als einer Hinsicht sehr merkwürdig. Man nennt solche Legirungen Amalgame, und da sie bei gewöhnlicher Lufttemperatur in flüssiger Form erhalten werden können, so geben sie uns Gelegenheit, zu untersuchen, in welchem Zustande die Zusammenschmelzungen anderer Metalle sich wirklich befinden. Bei einer näheren Untersuchung der Auflösung eines Metalls in Quecksilber, finden wir, dass eine bestimmte Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem zugesetzten Metall im übrigen Theile des Quecksilbers aufgelöst ist, woraus sie oft krystallisirt, und von welchem sie durch mechanische Mittel beinahe völlig abgeschieden werden kann. Wenn nämlich eine Verbindung eines Metalls mit so viel Quecksilber, dass sie völlig flüssig ist, auf ein kleines Stück sämisches Leder gelegt

wird, welches man um das Quecksilber zusammenknüpft, und man darauf dieses Gemenge presst, so dringt das Quecksilber durch die Poren des Leders und lässt die Verbindung zurück, welche dann nur eine Portion mechanisch eingesogenes, freies Quecksilber enthält. Das durchgegangene Quecksilber ist zwar nicht völlig rein, aber es enthält jetzt sehr wenig vom fremden Metall. Eben so verhalten sich alle anderen, erst bei höheren Temperaturen möglichen Zusammenschmelzungen anderer Metalle unter einander, oder mit Schwefelmetallen, die sich öfters in allen Proportionen bewerkstelligen lassen und welche, im Falle sie einer ähnlichen Behandlung wie das Amalgam unterworfen werden können, auf ähnliche Art vom reinen Metall, welches der eigentlichen Verbindung zum Auflösungsmittel diente, abgeschieden werden würden. Die Saigerung giebt davon einen Beweis. Bei dieser Operation reinigt man ein Metall vom grössten Theil fremder Einmischungen dadurch, dass man es lange, bis nahe bei der Temperatur, worin es gestehen würde, erhält und es darauf ausgiesst; man findet alsdann am Boden des Gefässes eine krystallisirte Verbindung der Metalle, die darin aufgelöst gewesen waren. — Wir können also als ausgemacht annehmen, dass sich die Metalle nur in bestimmten Proportionen mit einander verbinden, aber dass diese Verbindungen in geschmolzenen Metallen auflöslich sind, beinahe so wie ein Salz in Wasser.

Quecksilber verbindet sich leicht mit den Radikalen der Alkalien und der alkalischen Erden, aber es scheint sich nicht mit denen der eigentlichen Erden und mit den Metallen, deren Oxyde jenen in chemischen Verhältnissen nahe kommen, verbinden zn können. Mit *Kalium* verbindet sich das Quecksilber zu gleichen Volumen unter Wärme-Entwickelung; die Masse wird dabei fest und hart, spröde und ungeschmeidig. In der Luft wird sie langsam zersetzt. Enthält die Verbindung eine grössere Menge Quecksilber, so krystallisirt daraus eine bestimmt proportionirte Legirung. (Vrgl. den Artikel Kalium im II. Bd.)

Natrium und Quecksilber verbinden sich mit solcher Heftigkeit, dass die Masse zu glühen anfängt, und die Legirung erhält sich in der Kälte flüssig. Wenn kaustisches Natron von der elektrischen Säule mit Quecksilber, als negativem

Leiter, zerlegt wird, so schiesst in jenem ein krystallisirtes Amalgam als metallische Vegetation an.

Der Verbindung des Quecksilbers mit *Ammonium*, *Calcium* u. s. w. habe ich schon an ihrem Ort Erwähnung gethan.

Selen verbindet sich mit Quecksilber in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung mit dem geringsten Selengehalt ist eine feste, zinnweisse Masse, welche, ohne zu schmelzen, sich in metallglänzenden Blättern sublimirt. Mit mehr Selen versetzt, sublimirt sich erst der Ueberschuss des letzteren, dann eine graue, krystallinische Masse, welche Selenquecksilber im Maximum zu sein scheint, und zuletzt kommt Selenquecksilber im Minimum. Das Selenquecksilber wird von Königswasser in der Kälte aufgelöst und in selenigsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Von Salpetersäure wird es schwierig und erst mit Hülfe von Wärme in selenigsaures Quecksilberoxydul verwandelt.

Mit *Tellur* verbindet sich das Quecksilber leicht zu einem zinnfarbnen Gemische.

Nach Bergman erhält man ein graues *Arsenik*-Amalgam, wenn 1 Th. Arsenik in einem verschlossenen Gefässe mit 5 Th. Quecksilber digerirt und oft umgeschüttelt wird.

Mit *Antimon* verbindet sich das Quecksilber sehr langsam zu einem zinnfarbigen, körnigen Amalgam.

Die Verbindung des Quecksilbers mit *Silber* hat grosse Neigung zu krystallisiren. Sie kommt als Mineral vor, theils derb in silberweissen Massen, theils halbflüssig, theils krystallisirt in silberweissen Octaëdern und deren Abänderungen oder in Rhombendodecaëdern. Künstlich wird das Silberamalgam krystallisirt erhalten, wenn ein Gemenge von 3 Th. einer gesättigten Auflösung von Silber in Salpetersäure mit 2 Th. einer gesättigten Auflösung von Quecksilber in derselben Säure vermischt und auf den Boden des Gefässes ein Amalgam von 7 Th. Quecksilber mit 1 Th. Blattsilber gelegt wird. Nach 24 bis 48 Stunden sind in diesem eine Menge metallglänzender Krystalle angeschossen, die eine Verästelung bis zur Oberfläche der Flüssigkeit bilden, welche metallische Vegetation man ehemals Dianenbaum nannte. Die Bildung dieser Krystalle wird durch die Fällung des Silbers durch das Quecksilber veranlasst, und erfordert, dass mehr Quecksilber anwesend sei, als zur völligen Fällung nöthig ist, aber doch

nicht so viel, dass die Metallvegetation davon zum flüssigen Amalgam aufgenommen werden kann. Das krystallisirte Amalgam besteht aus 65 proc. Quecksilber und 35 Silber, was 1 Atom Silber und 2 At. Quecksilber, $Ag\,Hg^2$, entspricht. Auf dem trocknen Wege macht man das Silberamalgam, indem man durch Kupfer gefälltes und geglühtes Silberpulver oder Blattsilber mit Quecksilber erhitzt. Dieses Amalgam wird zur Versilberung angewendet, wie das Goldamalgam zur Vergoldung.

Die Anwendung des Quecksilbers ist sehr mannigfaltig; es dient zum Spiegelbeleg, zur Ausziehung des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, zum Füllen der Barometer und Thermometer, zum Vergolden etc.; zugleich ist es ein wichtiges Arzeneimittel. Sein Chlorür wirkt auf den Körper als Laxirmittel, wenn es in grösserer Dose auf einmal eingenommen wird. In kleinerer Dose und längere Zeit angewandt, verursachen die Quecksilberpräparate ein eigenes Fieber, stumpfe Zähne, geschwollenes Zahnfleisch, Wunden im Inneren des Mundes, stinkenden Athem, und einen beträchtlichen Ausfluss des Speichels. Sie sind specifische Mittel gegen die syphilitischen Krankheiten, und gehören ausserdem in vielen anderen Krankheiten zu den vorzüglichsten Heilmitteln. Man giebt theils Oxydulsalze als innere Arzeneimittel, oder reibt gewisse Theile der Haut mit einem Gemische von äusserst fein vertheiltem Quecksilber und Fett, dem sogenannten *Unguentum Hydrargyri simplex*, ein; man vermuthet, dass das Metall an der Oberfläche der Haut zu Oxydul, und von der Säure in der Ausdünstung aufgelöst und absorbirt werde. Man hatte lange angenommen, dass diese Salbe oxydirtes Quecksilber enthalte, bis Vogel zu beweisen suchte, dass sie nur fein vertheiltes Metall enthalte. Donovan aber bewies, dass ein Theil des Metalls sich wirklich als Oxydul im Fett aufgelöst befindet, und er schliesst aus seinen Versuchen, dass nur der aufgelöste Theil wirksam sei, und dass der bloss eingemischte metallische Theil als unnützerweise verschwendet angesehen werden könne. Er schreibt vor, eine solche Salbe auf die Art zu bereiten, dass man ein Gemische von z. B. 1 Pfund geschmolzenem Schweinefett und 6 Drachmen Quecksilberoxydul, welches man vorher mit einer kleineren Portion Fett gerieben hat, eine Stunde lang

bei einer Temperatur, die zwischen + 150° und + 160° sein muss, digeriren und nachher bis zum Erkalten reiben soll. Geht die Hitze bei der Digestion bis zu 200°, so bildet sich metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd; wird diese Hitze noch mehr erhöht, so geschieht eine völlige Reduction. Auf jede Unze soll diese Masse 21 Gran, vom Fett chemisch aufgelösten Oxyduls enthalten, das übrige sei nur mechanisch eingemischt. — Die Oxydsalze haben dieselben Wirkungen, wie die Oxydulsalze, aber sie äussern diese Wirkungen schneller und öfters mit einer solchen Heftigkeit, dass sie gefährliche Gifte sind, die, mit Vorsicht angewandt, unentbehrliche Arzeneimittel bilden. Vergolder und Spiegelbeleger, welche sich den Dämpfen des metallischen Quecksilbers lange ausgesetzt haben, werden nicht selten, nach mehrjähriger Arbeit, von einer eigenen Schwäche im Muskelsystem befallen, die von einem beständigen Zittern in jedem dem Willen unterworfenen Muskel begleitet wird, dem selten abgeholfen werden kann. Für diese Personen ist es also von der äussersten Wichtigkeit, dass sie sich so viel wie möglich hüten, das Metall mit blossen Händen zu berühren, und dass die Dämpfe desselben aus dem Zimmer gehörig abgeleitet werden; auch hat d'Arcet einen eigenen Ofen erfunden, welcher die Dämpfe vollkommen ableitet, und dabei das abgerauchte Quecksilber wieder condensirt, so dass es mit geringem Verlust wieder erhalten werden kann.

9. Kupfer. (*Cuprum.*)

Das Kupfer gehört zu den am allgemeinsten verbreiteten Metallen. Es findet sich theils gediegen und krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern, theils mit Schwefel verbunden, theils oxydirt und theils als schwefelsaures, arseniksaures, kohlensaures, phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd. Seine Schwefelverbindung kommt am häufigsten vor und aus ihr wird das meiste Kupfer gewonnen. In den reichen Kupfergruben Nordamerika's und Sibiriens kommt das Kupfer oft in grosser Menge gediegen vor. Die gröste schwedische Kupfergrube liegt bei Fahlun in der Provinz Dalarna.

Das Kupfer ist seit den ältesten Zeiten bekannt gewesen, und weit früher als das Eisen; es machte das Haupt-

material zu den Waffen und schneidenden Werkzeugen der ältesten Völker aus, die sie gewöhnlich aus mit Zinn versetztem Kupfer verfertigten. Die Griechen und die Römer erhielten die grösste Menge ihres Kupfers von der Insel Cypern, woher es den Namen *Cyprium* bekam, welches nachher in *Cuprum* umgeändert wurde.

Die gewöhnlich vorkommenden Kupfererze sind das reine Schwefelkupfer oder der sogenannte *Kupferglanz*, das kohlensaure Kupferoxyd, oder der *Malachit* und die *Kupferlasur*, welche die kupferreichsten sind, aber nur selten in grosser Menge gefunden werden, und der *Kupferkies*, welcher eine chemische Verbindung von Schwefeleisen mit Schwefelkupfer ist. Dieses Erz wird mit noch mehr Schwefeleisen versetzt, wenn es nicht damit von der Natur hinreichend gemengt ist, so dass das Gemenge höchstens 8 proc. Kupfer enthält, und darauf die Masse in eigenen Oefen oder in sogenannten Röstgruben geröstet. Hierbei verbrennt der grösste Theil des Schwefels, und die Metalle werden in basische schwefelsaure Salze verwandelt, die mit der Gangart und den noch nicht gerösteten Theilen des Erzes gemischt sind. Dieses geröstete Gemenge wird, mit Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, wenn das Erz nicht eine hinreichende Menge davon enthielt, in eignen Oefen eingeschmolzen, wobei die Schwefelsäure zu Schwefel und das Kupferoxyd zu Kupfer reducirt werden. Es wird hier wieder Schwefelkupfer gebildet, während der grösste Theil des Eisens mit der Kieselsäure zu einer leichtflüssigen Schlacke sich verbindet; diese besteht aus einem kieselsauren Eisenoxydul, worin der Sauerstoff des Eisenoxyduls dem der Kieselsäure an Menge gleich ist. Das Schwefelkupfer, welches am schwersten ist, sammelt sich in einer Grube am Boden des Ofens, und die leichtere Schlacke, welche obenauf schwimmt, wird abgenommen. Man sucht hierbei die Schlacke so leichtflüssig wie möglich zu erhalten, welches von richtigen Proportionen zwischen der Kieselsäure und dem Eisenoxydul abhängt, weil, wenn die Schlacke schwerflüssig ist, kleine Theile des Schwefelkupfers, die nicht schwer genug sind, um darin niederzusinken, davon zurückgehalten werden und mit der Schlacke verloren gehen. Man nennt jetzt das geschmolzene Schwefelkupfer *Kupferstein*. Es enthält noch viel Schwefeleisen.

Diese Masse wird nun zerschlagen und in eigenen, mit Dächern versehenen Oefen geröstet. Diese Operation dauert mehrere Wochen und erfordert Uebung und Geschicklichkeit der Arbeiter. Es verwandelt sich dabei das Kupfer in Oxyd. Man reducirt dieses Oxyd mit Kohle unter Zusatz von quarzhaltigen Mineralien, deren Kieselsäure das Eisenoxydul wegnimmt, womit die Kieselsäure zur Schlacke schmilzt, und das reducirte Kupfer, welches noch Eisen, Schwefel, Silber und nicht selten Kobalt und Nickel enthält, bekommt den Namen *Schwarzkupfer* oder *Rohkupfer*. Das erhaltene Schwarzkupfer wird durch Umschmelzung in einem eigenen Ofen gereinigt, indem man ein sehr starkes Gebläse auf die Oberfläche der geschmolzenen Masse spielen lässt, wobei Schwefel, Eisen und überhaupt die darin enthaltenen verbrennlicheren Stoffe oxydirt und verschlackt werden. Bei diesem Reinigungsprozess nimmt man gewöhnlich zu einem Male eine Kupfermasse, die 3 Fuss im Durchmesser hat und 2 Fuss tief ist. Nachdem man sie hinreichend gereinigt hat, rührt man sie mit einem hölzernen Stock um, und wirft dann Wasser auf die Oberfläche des gereinigten Metalls; es bildet sich dadurch eine erstarrte Scheibe, welche abgezogen wird, und dieses wird wiederholt, bis die ganze Kupfermasse auf diese Art erstarrt und abgezogen ist. Dieser Prozess wird das Gaarmachen, und das so gereinigte Kupfer Gaarkupfer oder Rosette-Kupfer genannt. Statt auf diese Weise das Kupfer in Scheiben abzuheben, hat man in einigen Ländern angefangen, es in kleine Barren zu giessen, was für die Consumenten viel bequemer ist. Bei diesem Gaarmachen stellt sich eine eigene Erscheinung ein, die noch nicht recht erklärt worden ist. Nachdem das Kupfer eine Zeit lang in Fluss gewesen ist und entblösst gestanden, wobei es von den Arbeitern fleissig abgeschäumt wird, entsteht oft eine Art von Kochen, es zerplatzen eine Menge Blasen auf der Oberfläche des Metalls und verursachen ein Spritzen von metallischem Kupfer, welches, wenn man über die Oberfläche des Metalls eine Eisenschaufel hält, als das feinste Mehl auf dieselbe herunterfällt. Man nennt dieses Kupferpulver, welches aus lauter sphärischen Körnern besteht, Spritzkupfer*).

*) Lucas, welcher fand, dass das Silber im Schmelzen Sauerstoff aufnimmt, den es im Augenblick des Erstarrens wieder abgiebt,

Das reine Kupfer hat eine hell röthlich-braune Farbe und im polirten Zustande starken Glanz. Mit schwitzigen Händen angefasst, ertheilt es denselben einen eigenen, sehr unangenehmen Geruch. Es ist eines der geschmeidigsten Metalle. Es kann zum dünnsten Blatte ausgehämmert und zum feinsten Drath ausgezogen werden. Dabei hat es doch einen sehr starken Zusammenhang, so dass ein Kupferdrath von $^{78}/_{1000}$ Zoll im Durchmesser, nach v. Sickingen, ein Gewicht von 302 Pfund tragen kann, ohne zu zerreissen. Das Kupfer schmilzt nach Daniell's Registerpyrometer bei +1132°, was auf Luftthermometergrade reducirt, 1091° ausmacht. Beim langsamen Erkalten krystallisirt es. Nach Seebeck's Angabe gehören die Krystalle, welche sich beim Erkalten in schmelzendem Kupfer bilden, nicht zu dem regulären Systeme, sondern zu dem rhomboëdrischen, während dagegen die im Mineralreiche vorkommenden und die durch Fällung mit Eisen auf nassem Wege gebildeten (Cämentkupfer) dem regulären Systeme angehören. Nach dieser ungleichen Form nehmen die Krystalle auch ungleiche Stellen in der thermoelektrischen Reihe ein. Bei der Rothglühhitze ist es wenig geschmeidig. Das Kupfer ist einer der besten Leiter der Wärme, und diess ist vermuthlich die Ursache, weshalb Formen, worin Kupfer gegossen werden soll, völlig trocken sein müssen; denn die geringste Feuchtigkeit verursacht eine starke Explosion, welche die glühende Masse umherschleudert. Das eigenthümliche Gewicht des Kupfers

hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass dieses auch mit dem Kupfer der Fall sei, woraus denn folgen würde, dass die Entwikkelung von Sauerstoffgas diese Erscheinung verursache; derselbe hat die Entwickelung des Sauerstoffgases dadurch zu beweisen gesucht, dass Kupfer, in Wasser gegossen, das Wasser mit Heftigkeit umherschleudert, was von einer plötzlichen Gasentwickelung herrühren könnte. Aber Chaudet hat gezeigt, dass oxydationsfähigere Metalle als Kupfer, z. B. Zink, Wismuth, Antimon, dieselben Explosionen machen, wenn sie in glühendem Zustande in's Wasser gegossen werden, und dass ein geringer Gehalt, z. B. von 2 proc. Kupfer im Silber, letzteres hindert, Sauerstoffgas aufzunehmen und zu spritzen. Man glaubt, dass durch das Umrühren des geschmolzenen Kupfers mit dem hölzernen Stock, wegen der daraus entwickelten brennbaren Gase, der Sauerstoff weggenommen werde.

im geschmolzenen Zustande fällt oft verschieden aus, weil es nicht selten kleine Höhlungen hat; daher kommt es auch, dass man es so verschieden angegeben hat. Das richtigste scheint 8,85 für geschmolzenes und 8,95 für geschmiedetes oder gewalztes Kupfer zu sein. Brisson giebt letzteres zu 8,878 an. Hatchett fand das eigenthümliche Gewicht des reinsten Fahluner Kupfers 8,895. Nach Herapath ist das spec. Gewicht von Rosettekupfer, welches beim Gaarmachen nicht mit einem Holzstock umgerührt wurde, nur 8,51, das des gewöhnlichen Rosettekupfers 8,843, und das von Kupfer, welches geschmolzen und im Tiegel erstarrt ist 8,9. Ich fand das spec. Gewicht von reinem geschmolznen Kupfer 8,83; dasselbe Kupfer in einen zwei Linien dicken Cylinder ausgezogen hatte 8,9463, und der Cylinder nach dem Plattschlagen 8,9587 spec. Gewicht.

Das Atom des Kupfers, Cu, wiegt 395,695; das Doppelatom, €u, 791,390.

Das Kupfer hat zum Sauerstoff eine schwache Verwandtschaft. Kupferoxyd wird von Sauerstoffgas bei einer Temperatur reducirt, welche bei weitem noch nicht zum Glühen reicht. Erhitzt man Kupferoxyd auf einem kleinen eisernen, an einen Kork befestigten Löffel und taucht ihn schnell in eine mit Wasserstoffgas gefüllte Flasche, welche dabei durch den Kork verschlossen wird, so wird das Oxyd augenblicklich glühend, scheint zu brennen und die inneren Wände der Flasche beschlagen sich mit Wasser. Nach dem Erkalten findet man das Kupfer reducirt. Leitet man Wasserstoff langsam durch eine mit Kupferoxyd gefüllte Glaskugel, und erhitzt sie sehr gelinde, so wird die Masse reducirt, ohne dass das Kupfer glühend wird. (Kommt zu viel Wasserstoffgas auf einmal, so erhitzt sich die Masse leicht bis zum Glühen.) Das bei einer niedrigeren Temperatur als Glühhitze reducirte Kupfer hat die Eigenschaft, sich innerhalb einiger Tage auf Kosten der Luft in Oxyd zu verwandeln. Das bei der Reduction bis zum Glühen erhitzte Kupfer erhält sich metallisch. Diese Erscheinung, deren Ursache zuerst von Magnus ausgemittelt wurde (siehe die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas), ist darin begründet, dass in ersterem Falle die kleinsten Theilchen des Kupfers äusserst fein zertheilt sind, in welchem Zustande ihre Verwandtschaft

auch bei niedrigeren Temperaturen wirksam ist, und dass sie in dem letzteren Falle durch die Hitze wieder mehr zusammenhängend geworden sind, wo dann die Cohäsionskraft den Verwandtschaften entgegenwirkt. Glüht man Kupfer längere Zeit in Ammoniakgas, so verändert es seine Farbe, wie ich schon beim Ammoniak anführte, es wird gelb oder grauweiss, und so brüchig, dass es sich nicht biegen lässt. — Das Kupfer zersetzt das Wasser nicht, welche Temperatur man auch dazu anwenden mag, und wenn es mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure gekocht wird, giebt es kaum eine Spur von entwickeltem Wasserstoffgas. In Schwefelsäure löst es sich mit Entbindung von schwefligsaurem Gas, und in Salpetersäure mit Entbindung von Stickoxydgas auf. Seine Auflösungen sind blau oder grün. In der Luft wird es nicht oxydirt, wenn es nicht zugleich mit Wasser in Berührung kommt; ist diess jedoch der Fall, so bildet es da, wo die Luft es berührt, kohlensaures Kupferoxyd. Bei einer etwas erhöheten Temperatur wird es zwar oxydirt, aber es entzündet sich nicht; daher kommt es, dass das Kupfer, auch zur Härte des Stahls gebracht, nicht mit dem Feuerstein Funken giebt, denn die abgeriebenen Spähne verbrennen nicht. Aus dieser Ursache bedient man sich in den Pulverfabriken des Kupfers statt des Eisens zu den meisten Instrumenten. Bei einer sehr hohen Temperatur verbrennt das Kupfer mit grünem Feuer, und in einem brennenden Strome von Wasserstoffgas und Sauerstoffgas soll es, nach Thomson, mit einem blendenden Glanze brennen. Wenn Kupfer, oder dessen Oxyde, in ein Flammenfeuer geworfen werden, so erhält die Flamme eine grüne Farbe, die bei solchen Flammen, welche nicht stark leuchten, besonders schön ist. Bei gelinderem Glühen überkleidet es sich mit einer Rinde von Oxyd, deren Farbe, nach der ungleichen Menge von Sauerstoff, verschieden ausfällt und entweder roth oder schwarz wird. Im ersten Falle war der Zutritt der Luft geringer und die Oberfläche des Kupfers ist zu Oxydul verwandelt. Man pflegt oft polirte kupferne Gefässe künstlich zu oxyduliren, wodurch sie der Luft und dem Wasser besser widerstehen; und dieses geschieht, wenn sie mit einem Gemenge von rothem Eisenoxyd und Wasser übermalt, und darauf zu einem ge-

wissen Grade erhitzt werden, worauf das Eisenoxyd abgewischt wird. *)

*) Das Kupfer kann auch auf nassem Wege oxydulirt werden, und dieses mit weit geringerer Mühe, als wenn es mit Eisenoxyd behandelt wird. Zwei Theile Grünspahn und ein Theil Salmiak werden in Essig aufgelöst. Die Auflösung wird gekocht, abgeschäumt und mit Wasser verdünnt, bis dass sie bloss einen schwachen Geschmack von Kupfer hat, und bei weiterer Verdünnung auch keinen weissen Niederschlag mehr absetzt. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen, und das Kochgefäss wird von dem sich während der Verdünnung bildenden pulverförmigen Niederschlage rein gemacht. Die Flüssigkeit wird wiederum, aber sehr schnell gekocht, damit sie sich nicht concentrirt; denn das weisse Pulver würde dann wieder sich zu bilden anfangen. Sobald sie in vollem Kochen ist, wird sie über das zum Bronziren bestimmte Stück, welches vorher fein polirt ist, gegossen. Dieses hat man in ein anderes Kochgefäss gestellt, welches sogleich auf's Feuer gesetzt wird, damit die heisse Flüssigkeit augenblicklich zu sieden anfängt. Will man Medaillen bronziren, so werden diese gegen einen Rost von Kupfer oder Holz, welcher am Boden des Gefässes mit eingesetzt worden, auf die Kante gestellt. Die Medaillen dürfen einander nicht berühren, denn die Bronzirung wird dann leicht ungleichförmig. Es versteht sich von selbst, dass sie von der Flüssigkeit ganz bedeckt werden müssen. Die Operation darf höchstens 5 Minuten fortfahren, wonach die Stücke nachgesehen werden müssen. Anfangs läuft das Kupfer mit schwarzer oder mit einer sehr dunkelblauen Farbe an, die nachher in's Braunrothe, und endlich in's Dunkelrothe übergeht; aber in diesem Fall ist das Oxydhäutchen gewöhnlich dick und besteht aus kleinen Schuppen, wodurch die bronzirte Oberfläche ihren Glanz verliert und ungleich wird. Sobald sie die rechte braune Farbe erhalten hat, wird das Gefäss vom Feuer genommen und die Auflösung abgegossen, wonach das bronzirte Stück mehrere Male nach einander mit viel Wasser abgespühlt und auf's sorgfältigste abgetrocknet wird; denn wenn die geringste Spur der Kupferauflösung zurückbleibt, so bildet sich Kupfergrün, wenn man die Oberfläche mit der Luft in Berührung kommen lässt. Wenn man eine grosse Menge Medaillen hat, die eine gleiche Farbe erhalten sollen, müssen auch diese auf einmal aus der Auflösung herausgenommen werden, denn sonst werden die am längsten zurückgebliebenen dunkler. Da man nicht alle geschwind genug abtrocknen kann, wird die ganze Menge gegen die Einwirkung der Luft unter Wasser aufbewahrt, und man nimmt eine nach der anderen heraus. Ueberhaupt kann man beinahe niemals die Kupferauflösung zu schwach machen, man hat davon keinen Nachtheil. Das Bronziren geht nur etwas langsamer, aber um so viel sicherer. Ist im Gegentheil

Das Kupfer hat 3 Oxydationsstufen; das Oxydul, das Oxyd und das Superoxyd.

1. Kupferoxydul. Es ist von Chenevix entdeckt worden. Es findet sich als Mineral (Rothkupfererz genannt), theils in derben, braunrothen, durchscheinenden Massen, theils krystallisirt in regulären Octaëdern und mit rubinrother Farbe durchscheinend. Ihr spec. Gewicht ist, nach Leroyer und Dumas, 5,75, nach Herapath 6,05. Künstlich kann das Kupferoxydul auf verschiedenen Wegen erhalten werden; erstlich wenn man ein inniges Gemenge von 5 Th. Kupferoxyd mit 4 Th. Spritzkupfer oder feinen Kupferfeilspähnen in einem bedeckten Tiegel glüht; oder besser, wenn dünne Kupferblechstücke schichtweise zwischen dünne Lagen von Kupferoxyd gelegt und in einem bedeckten Tiegel einer starken Glühhitze ausgesetzt werden. Das Oxyd verwandelt sich dabei in Oxydul, und das überschüssige Kupfer, welches sich nicht damit vermischt, kann leicht weggenommen werden. Eine andere einfache, im Grossen ausführbare Bereitungsart dieses Oxyds besteht darin, dass man Kupferhammerschlag oder Glühspahn mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, welche das eingemengte Oxyd auflöst und das Oxydul zurücklässt, wovon die dünneren Flitter öfters durchsichtig sind. Nach Liebig und Wöhler schmilzt man Chlorkupfer, so dass es sich unter Chlorentwickelung in Chlorür verwandelt, pulvert dieses, vermischt es mit trocknem kohlensauren Natron und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten zieht man das Salz mit Wasser aus, wäscht das zurückbleibende Oxydul aus und trocknet es.

Krystallisirt kann man, nach Becquerel, das Kupferoxydul erhalten, wenn man eine Auflösung von salpetersaurem Kupferoxyd durch eine so schwache hydroelektrische Kraft zersetzen lässt, dass das Kupferoxyd nur bis zu Oxy-

die Auflösung zu stark, so überkleidet sich das polirte Kupfer mit einer dicken Lage des weissen Niederschlages, welcher in der Luft eine grüne Farbe annimmt, und nun muss das zum Bronziren bestimmte Stück umpolirt werden, denn man kann die grüne Lage nur durch Scheuern wegschaffen. Sobald die Bronze beim Abwischen mit einem Stück Leinewand fleckweise fortgeht, ist die Auflösung zu stark gewesen. Eine durch Einkochen concentrirte Auflösung kann wieder verdünnt werden. Hierbei wird gewöhnlich ein wenig Essig zugesetzt.

dul reducirt wird. Man füllt in dieser Absicht ein langes und schmales Gefäss mit der Auflösung an, schüttet auf den Boden ein wenig Kupferoxyd, und stellt dann in dieses einen blanken Kupferstreifen; alsdann verschliesst man das Gefäss luftdicht. Als schwache Salzbase wird das Kupferoxyd in Berührung mit dem elektronegativen Kupfer elektropositiv und es setzen sich im Verlauf mehrerer Monate auf letzterem kleine, glänzende, würfelförmige Krystalle von rother Farbe ab, die Kupferoxydul sind. Von dieser Art findet es sich auch zuweilen auf antiken kupfernen Gegenständen, die in der Erde gelegen haben.

Das künstlich dargestellte Kupferoxydul ist ein bräunlich rothes Pulver, welches von der Luft nicht verändert wird. Gleich den Oxydulen des Goldes und Platins hat es Eigenschaften der Suboxyde und der Oxydule. Mit verdünnten Säuren übergossen, wird es in Oxyd und in metallisches Kupfer zersetzt; Salpetersäure löst es mit Entwickelung von Stickoxydgas auf, wobei es in Oxyd verwandelt wird. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst es unverändert zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit auf, deren Farbe aber dieser Verbindung fremd ist, und die sich daher bald klärt und farblos wird. Aus dieser Auflösung wird es durch die kaustischen Alkalien mit hochgelber Farbe niedergeschlagen; dieser gelbe Körper ist *Kupferoxydulhydrat*, welches an der Luft sich bald zu Oxyd verändert, und welches nicht ohne besondere Sorgfalt völlig ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne oxydirt zu werden. Es wird auch zum Theil gebildet, wenn kaustisches Ammoniak mit metallischem Kupfer digerirt wird. Diese Auflösung erhält sich in verschlossenen Gefässen farblos, aber an der Luft wird sie oxydirt und nimmt eine blaue Farbe an. Diess geschieht mit einer solchen Geschwindigkeit, dass, wenn man in einem etwas dünnen Strahl die Flüssigkeit einige Fuss hoch aus einem Gefäss in ein anderes giesst, die ausgegossene Flüssigkeit blau wird, ehe sie in das Gefäss herunterkommt. Legt man in die blau gewordene Flüssigkeit ein Kupferblech und verschliesst das Gefäss, so verliert sie nach einiger Zeit ihre Farbe wieder dadurch, dass das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt wird; und diess kann abwechselnd wiederholt werden, so lange das Ammoniak nicht gesättigt ist. Das Kupferoxy-

dul kann mit Glasflüssen zusammengeschmolzen werden und färbt sie rubinroth, wobei es jedoch schwer ist, seine Oxydirung zu verhindern, wodurch das Glas eine grüne Farbe erhält. In Glasflüssen erkennt man vor dem Löthrohr die Gegenwart des Kupfers, wenn dessen Farbe auch gar nicht erkennbar ist, dadurch, dass man auf den vor dem Löthrohr geschmolzenen Fluss ein wenig Zinn legt, welches in einem Augenblick das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt, wovon die Perle beim Erkalten roth wird. War der Kupfergehalt gering, so wird sie durchsichtig; aber von einem grösseren Gehalte wird sie undurchsichtig. Die Einmischung fremder Metalle macht die Farbe öfters dunkel, beinahe schwarz.

In dem Kupferoxydul sind 100 Th. Kupfer mit 12,63 Th. Sauerstoff verbunden; es besteht also aus 88,78 proc. Metall und 11,22 Sauerstoff, oder aus 1 Doppelatom Kupfer und 1 At. Sauerstoff, $\dot{C}u$, und sein Atom wiegt 891,390.

2. *Kupferoxyd.* Man erhält es durch Glühen von Kupfer bei freiem Luftzutritt, oder durch Glühen von salpetersaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd. Das auf ersterem Wege gebildete Oxyd ist bedeutend dichter und schwerer, und hat 6,4 spec. Gewicht. Es ist kohlschwarz und behält seine Schwärze im feinsten Pulver. Bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt es und wird im Bruch krystallinisch. Nach Becquerel's Angabe erhält man es folgendermaassen krystallisirt: In einem Silbertiegel schmilzt man 1 Th. Kupferoxyd mit 4 bis 6 Th. Kalihydrat zusammen, indem man die Masse einige Minuten lang glühen und alsdann langsam erkalten lässt. Je langsamer diess statt findet, um so grösser werden die Krystalle. Mit Wasser zieht man alsdann das Kalihydrat aus, wobei ein Theil des Kupferoxyds in stark metallisch glänzenden, tetraëdrischen Krystallen zurückbleibt, von denen der pulverförmige Theil leicht abgeschlämmt werden kann. Becquerel schreibt hierzu Kalihydrat vor, welches mit Alkohol gereinigt ist, weil man, wenn es kohlensaures oder schwefelsaures Kali enthält, kaum Spuren von Krystallen bekomme. Den Vorgang bei dieser Krystallbildung erklärt er so, dass das geschmolzene Kali Kupferoxyd auflöse, welches einen entsprechenden Antheil Wassers austreibe, dass sich aber alsdann das Kali allmälig in Superoxyd verwandele und das gelöste Oxyd wieder absetze. Wahrschein-

scheinlicher ist es jedoch, dass das schmelzende Kalihydrat um so mehr Oxyd auflöse, je heisser es ist, und dass beim Erkalten das Oxyd daraus, wie aus einem anderen erkaltenden Lösungsmittel, krystallisire. Giebt man hierbei zu starke oder zu lange anhaltende Hitze, so geschieht es leicht, dass man, statt Oxyd, kleine ziegelrothe Oxydulkrystalle erhält.

Wird Kupferoxyd vorm Löthrohr auf der Kohle erhitzt, so schmilzt es in der Oxydationsflamme; in der Reductionsflamme aber wird es mit einer kleinen Detonation zu einem Kupferkorn reducirt.

Wird eine Auflösung von Kupfer durch Eintröpfeln in eine kalte Lauge von kaustischem Kali gefällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, welcher *Kupferoxydhydrat* ist, und welcher sich zwar in der Luft erhält, aber bei der Wärme des kochenden Wassers zersetzt wird, selbst wenn er sich im Wasser befindet, und schwarzes Oxyd giebt. Man bedient sich des Kupferoxydhydrats, wegen seiner schönen blauen Farbe, als Malerfarbe; aber da es im Trocknen leicht schwarz wird, so ist es schwer zu bereiten. Palmstedt hat gefunden, dass die Bereitung dieses Hydrats am besten gelingt, wenn kohlensaures Kupferoxyd, welches vorher mit kochendheissem Wasser behandelt worden ist, mit kaustischem Kali übergossen wird. Man bekommt es dann körnig, schwer, und leicht auszuwaschen. Ein Zusatz von Leim oder Eiweiss macht, dass es sich im Trocknen sicherer erhält. Die alkalische Flüssigkeit löst dann eine Portion mit Leim verbundenes Kupferoxyd auf, und die Auflösung erhält eine schöne violette Farbe.

Das Kupferoxyd wird leicht und mit Wärmeentwickelung von den Säuren aufgelöst, aber kaustisches Kali oder Natron lösen es nicht auf dem nassen Wege auf; werden dagegen sowohl diese Alkalien, als die alkalischen Erden, damit bis zum Glühen erhitzt, so verbinden sie sich damit und die Verbindung ist grün oder blau. Das Kupferoxyd treibt auf diese Weise die Kohlensäure in der Glühhitze aus. Diese Verbindungen werden vom Wasser zersetzt, welches das Alkali ohne allen Kupfergehalt auszieht und das Kupferoxyd zurücklässt. Kaustisches Ammoniak löst die Salze des Kupferoxyds mit einer schönen dunkelblauen Farbe auf. Wenn man in einem Gefässe, welches sogleich verschlossen wird,

reines Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak übergiesst, so wird wenig oder nichts vom Oxyd aufgelöst und das Alkali wird kaum gefärbt; aber setzt man nur einen einzigen Tropfen eines Ammoniaksalzes, z. B. von kohlensaurem Ammoniak, zu und schüttelt das Gemenge, so nimmt die Flüssigkeit augenblicklich eine tief blaue Farbe an, die bis zur Undurchsichtigkeit übergeht. Diess scheint zu beweisen, dass das, was man gewöhnlich als eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak angesehen hat, in der That Auflösungen von basischen Doppelsalzen in Ammoniak sind. Wenn man einer solchen Auflösung kaustisches Kali in ziemlicher Menge zusetzt, so schlägt sich Kupferoxydhydrat mit blauer Farbe und körnig daraus nieder, und die Flüssigkeit wird farblos, wenn das Kali in hinreichender Menge zugegen war. Der Niederschlag erfolgt nicht immer sogleich, sondern erst nach einer Weile. Die rückständige klare Flüssigkeit enthält so wenig Kupfer, dass es von Schwefelwasserstoffgas nicht niedergeschlagen wird, aber sie nimmt einen Stich in's Gelbbraune davon an. Diese Wirkung von kaustischem Kali scheint zum Theil davon herzurühren, dass sich das Kali mit der in der ammoniakalischen Auflösung befindlichen Säure verbindet, wodurch das Ammoniak sein Vermögen, das Oxyd aufgelöst zu halten, verliert. Es hängt jedoch nicht allein davon ab, weil sonst eine geringe Quantität Kali hinreichend wäre, den Niederschlag zu bewirken, wogegen jetzt um so mehr Kali nöthig ist, als Ammoniak in der Flüssigkeit enthalten ist.

Das Kupferoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine grüne Farbe, welche unter gewissen Umständen blau wird. Die blaue Farbe, welche man auf Gemälden aus den Zeiten der Römer gefunden hat, ist ein blaues Glas in grobem Pulver gewesen, dessen Farbestoff Kupferoxyd ist. Kupferoxyd wird von den Oelen mit grüner Farbe in dem Grade aufgelöst, dass Oel, in kupfernen Gefässen aufbewahrt, sich davon grün färbt. Diesen Umstand benutzt man zuweilen zur Entdeckung eines Kupfergehalts im Branntwein, worin eine sehr geringe Menge Kupfers nicht immer so leicht zu entdecken ist. Man legt nämlich ein kleines Stück Butter in eine grössere Masse von Branntwein. War derselbe kupferhaltig, so ist die Butter

von aufgenommenem Kupferoxyd gewöhnlich nach 24 bis 48 Stunden grünlich geworden.

Im Kupferoxyd sind 100 Theile Metall mit 25,266 Sauerstoff verbunden, es enthält also 79,83 proc. Kupfer und 20,17 proc. Sauerstoff, oder es besteht aus 1 Atom Kupfer und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Cu}$, und sein Atom wiegt 495,695.

3. *Kupfersuperoxyd;* es ist von Thénard entdeckt worden. Man erhält es, wenn gelatinöses und nicht körniges Kupferoxydhydrat, welches nicht angefangen hat schwarz zu werden, bei 0° Temperatur mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, welches nicht mehr als höchstens 8 Mal das Volumen der Flüssigkeit Sauerstoffgas enthalten darf, aber wohl mehr verdünnt sein kann, übergossen wird. Man mischt es sorgfältig, wobei die Farbe des Hydrats erst eine grünliche und endlich, wenn das Superoxyd fertig ist, eine dunkel gelbbraune Farbe annimmt. Man muss überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd anwenden; wenn aber das Kupfer überoxydirt ist, fängt Sauerstoff an, sich zu entwickeln, welches durch Verdünnung mit Wasser sogleich gehemmt werden muss, weil sonst auch das Kupfersuperoxyd am Ende zersetzt wird. Dieses wird mit Wasser abgespült, zwischen Papier gepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Im nassen Zustande wird es, mit Entwickelung von Sauerstoffgas, bald von selbst zersetzt, und dieses geht noch geschwinder durch Zusatz von kaustischem Alkali vor sich. Man kann es in trockener Form verwahren, aber es wird doch bei einer Temperatur zersetzt, die den Siedpunkt des Wassers nicht erreicht. Auf glühende Kohlen geworfen, verpufft es und das Kupfer wird reducirt. Im Wasser ist es ganz unauflöslich und verändert nicht die Farbe des Lackmus. Durch Säuren wird es zersetzt und es bilden sich dabei Kupferoxydsalze und Wasserstoffsuperoxyd. Es scheint hieraus zu folgen, dass dieses Superoxyd chemisch gebundenes Wasser enthält, wenigstens vor dem Trocknen. Thénard fand, dass das Kupfer darin doppelt so viel Sauerstoff als im Oxyd enthält; auf 100 Metall enthält es also 50,53 Sauerstoff, oder es besteht aus 1 At. Kupfer und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Cu}$, und sein Atom wiegt 595,695. Die Quantitäten des Sauerstoffs in den drei bekannten Oxydationsstufen des Kupfers verhalten sich also wie 1, 2 und 4.

Schwefelkupfer. Mit dem Schwefel verbindet sich das Kupfer in mehreren Proportionen. *1. Kupfersulfuret.* Es entsteht unter Feuererscheinung, wenn man Schwefel und Kupfer zusammenschmilzt, oder wenn man in Schwefelgas dünnes Kupferblech hält, welches sich darin entzündet und zu dem Sulfuret verbrennt. Es ist schwärzlich bleigrau, metallisch glänzend, öfters krystallinisch und ist leichtflüssiger als Kupfer. Sein spec. Gewicht ist 5,79. Es besteht aus 79,73 proc. Kupfer und 20,27 proc. Schwefel, oder aus 1 Doppelatom Kupfer und 1 At. Schwefel, $\acute{€u}$, und sein Atom wiegt 992,555. — Ich habe schon angeführt, dass diese Verbindung theils rein, als sogenannter Kupferglanz, und theils in Verbindung mit Schwefeleisen in der Natur vorkommt. Man nennt letztere Verbindung Kupferkies, und sie enthält beide Schwefelmetalle in mehreren bestimmten Verhältnissen. Die dunkelgelben Arten enthalten das meiste Kupfer. Bei den Schwefelverbindungen des Eisens werde ich auf ihre atomistische Zusammensetzung zurückkommen. Das Schwefelkupfer kommt ferner auch mit Schwefelantimon, Schwefelsilber und Schwefelwismuth chemisch verbunden, im Mineralreich vor, in welchen Verbindungen der Schwefel mehrentheils zwischen dem Kupfer und dem anderen Metall gleich vertheilt ist.

Das Kupfersulfuret ist eine starke Schwefelbase. Durch Glühen in Wasserstoffgas wird es nicht zersetzt. Nach Berthier's Versuchen scheidet sich das Kupfer daraus ab, wenn man es mit kohlensaurem Kali und Kohle zusammenschmilzt; ohne Hinzufügung von Kohle zersetzt es sich nicht. Der Kupferkies dagegen giebt auf diese Art kein Kupfer, selbst wenn man Kohle zusetzt.

2. *Kupferbisulfuret.* Es entsteht durch Fällung eines aufgelösten Kupferoxydsalzes mit Schwefelwasserstoffgas. Der Niederschlag ist anfangs bräunlich schwarz, wird aber nachher schwarz. Nach dem Trocknen bekömmt er ein grünliches Ansehen und röthet ein befeuchtetes Lackmuspapier, worauf er gelegt wird; er hat jedoch keinen sauren Geschmack. Diese Eigenschaft, beim Trocknen sauer zu werden, ist also hier nicht so ausgezeichnet wie beim Schwefelplatin. Erhitzt giebt er ein wenig Feuchtigkeit, schweflige Säure, Schwefel und Kupfersulfuret. Von kaustischem Alkali

wird er nicht aufgelöst, auch nicht von Schwefelkalium auf dem nassen Wege, selbst nicht von Ammonium-Sulfhydrat. Schmilzt man aber Fünffach-Schwefelkalium mit Kupfer, so erhält man eine Verbindung von Kupferbisulfuret mit Schwefelkalium; von Wasser wird das letztere aufgelöst, und das Kupferbisulfuret bleibt gewöhnlich in feinen, bläulichen, glänzenden Krystallen zurück. Es ist ebenfalls eine Schwefelbase. Es enthält doppelt so viel Schwefel als das Sulfuret, oder 66,296 proc. Kupfer und 33,704 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Kupfer und 1 At. Schwefel, $\acute{Cu}$, und sein Atom wiegt 596,86.

Wenn man die Auflösung des 2-, 3-, 4- oder 5fach Schwefelkaliums mit einem Kupferoxydsalze vermischt, so entsteht ein leberbrauner Niederschlag, welcher mit kochendheissem Wasser gewaschen werden kann, ohne verändert zu werden, und welcher im Trocknen schwarz wird. In noch nassem Zustande ist diese Verbindung mit einer gelbbraunen Farbe in kohlensauren Alkalien auflöslich. Die Zusammensetzung hängt vom Schwefelgehalt im angewandten Schwefelkalium ab, und das Kupfer kann darin mit 4 bis 10 Mal so viel Schwefel als im Kupfersulfuret verbunden sein, ohne dass dieses auf die äusseren Eigenschaften der Verbindung einen bemerklichen Einfluss hat.

Phosphorkupfer. Mit Phosphor verbindet sich das Kupfer leicht. Die Verbindung ist hellgrau, metallglänzend, hart, spröde und leichtflüssiger als Kupfer. Durch Röstung wird es leicht zersetzt. Streut man Phosphor auf glühende Kupferspähne, so schmilzt das Gemenge bald zur spröden, hellgrauen Masse, die $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts Phosphor enthält, und wenn diese Masse nachher unter einer Decke von geschmolzenem Glase einer fortwährenden Hitze ausgesetzt wird, so entweichen $\frac{5}{6}$ des aufgenommenen Phosphors und man erhält eine Verbindung, die nicht mehr von der Hitze allein zerstört wird, und 7,7 proc. Phosphor enthält. Wenn man Kupferoxyd, Kupferbisulfuret oder Kupferchlorid gelinde in Phosphorwasserstoffgas erhitzt, so bildet sich Wasser, oder Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure, und ein Phosphorkupfer, welches aus 75,16 proc. Kupfer und 24,84 Phosphor, oder aus 3 At. Kupfer und 2 At. Phosphor, $Cu^3 P^2$, besteht, und sich durch Oxydation in anderthalb phosphorsaures Kup-

feroxyd verwandelt. Erhitzt man in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas Kupferoxydul, Kupfersulfuret oder Kupferchlorür, so erhält man ein anderes Phosphorkupfer, welches halb so viel Phosphor als das vorhergehende enthält, und also aus 85,82 proc. Kupfer und 14,18 Phosphor, oder aus 3 At. Kupfer und 1 At. Phosphor, Cu^3P, besteht.

Leitet man in die Auflösung eines Kupferoxydsalzes, z. B. in die von schwefelsaurem Kupferoxyd, einen Strom von Phosphorwasserstoffgas, so entsteht langsam und schwer ein schwarzer Niederschlag von Phosphorkupfer, welcher mit dem auf trocknem Wege mit demselben Gas und Kupferoxyd gebildeten gleiche Zusammensetzung hat, nämlich Cu^3P^2; er besitzt aber ganz andere Eigenschaften. Wird er gelinde erhitzt, so geht seine schwarze Farbe in eine kupferrothe über, und er sieht dann wie reines Kupfer aus; vorm Löthrohr wird er nicht grau und giebt keine von Phosphor gefärbte Flamme, wie es mit dem auf trocknem Wege bereiteten der Fall ist. Von Chlorwasserstoffsäure wird er nicht aufgelöst, wohl aber von Salpetersäure und von heisser concentrirter Schwefelsäure. Dieses Verhalten deutet auf zwei isomerische Modificationen.

Eine mit Phosphor noch mehr gesättigte Verbindung bekam H. Rose, als er neutrales phosphorsaures Kupferoxyd über der Spirituslampe so lange in einem Strom von Wasserstoffgas glühte, als sich noch Wasser bildete. Die Masse wurde zuerst gelblich, zuletzt aber schwarzgrau krystallisirt. Sie besteht aus 1 At. Kupfer und 1 At. Phosphor, CuP. — Durch eine geringe Beimischung von Phosphor wird das Kupfer so hart, dass es zu schneidenden Instrumenten geschliffen werden kann. *)

Auch *Kohlenstoff* verbindet sich mit dem Kupfer. Ein geringer Kohlengehalt macht es spröde und theilt ihm Eigenschaften mit, wodurch es zur Verarbeitung unbrauchbar wird; doch wird er durch Umschmelzen leicht weggebrannt. Man kennt keine Verbindung des Kupfers mit dem *Wasserstoff*.

*) Ich habe ein von phosphorhaltigem Kupfer verfertigtes Federmesser gesehen, welches die Hrn. v. Helwig und Hjelm hatten machen lassen; es hatte die Farbe des Kupfers, lief aber an der Luft allmälig schwarz an.

Mit dem *Kiesel* verbindet sich das Kupfer, wenn sie zusammen reducirt werden.

Kupferlegirungen. Mehrere Legirungen des Kupfers sind durch ihre ausgedehnte Anwendung von der grössten Wichtigkeit. Seine Verbindungen mit den Radikalen der Erden und der Alkalien sind noch unbekannt.

Kupfer und *Selen* verbinden sich mit derselben Feuererscheinung, die bei der Verbindung des Kupfers mit dem Schwefel statt findet. Die Verbindung ist schon lange vor dem Glühen flüssig. Sie ist dunkel-stahlgrau von Farbe, hat einen dichten Bruch und gleicht, dem Ansehen nach, dem Kupfersulfuret. Geröstet wird sie schwer zersetzt, giebt anfangs viel Selen, aber wird darauf langsam verändert, und giebt noch nach einem langwierigen Feuer eine ungeschmeidige, im Bruch dunkelgraue Metallmasse. Das Selenkupfer kommt in der Natur vor, und ist bei der Kupfergrube zu Skrickerum in Småland und auf dem Harz gefunden worden. Wenn ein Kupferoxydsalz mit Selenwasserstoffgas niedergeschlagen wird, so erhält man eine Verbindung, die doppelt so viel Selen als die vorhergehende enthält. Sie ist schwarz, wird im Trocknen grau und hat einen grauen, metallglänzenden Strich. Destillirt giebt sie die Hälfte ihres Selens ab, und es bleibt die erstgenannte Verbindung zurück.

Das Kupfer verbindet sich mit dem *Arsenik*, aber es behält dieses nicht, sondern der grössere Theil desselben verdampft wieder. Man erhält diese Verbindung, wenn metallisches Arsenik auf glühendes Kupfer geworfen wird, oder wenn ein Gemenge von arseniger Säure, Kohlenpulver und Kupferspähne, unter einem Fluss von Glas, geschmolzen wird. Die Verbindung ist weiss, spröde und läuft in der Luft an. Durch langes Brennen in offenem Feuer entweicht das meiste Arsenik, das Kupfer wird geschmeidiger, doch hat der letzte Rückstand noch einen Stich in's Gelbe.

Gleiche Theile Kupfer und *Silber* geben ein gelbes, messingähnliches Metallgemische, das von 2 proc. Arsenik eine silberweisse Farbe erhält, ohne die Geschmeidigkeit zu verlieren. Von 5 proc. Arsenik wird es spröde.

Mit *Molybdän* giebt das Kupfer eine blassrothe, etwas dehnbare Legirung, wenn nicht das Molybdän vorschlägt.

Mit *Wolfram* verbindet sich das Kupfer zur dunkelbrau-

nen, porösen Masse, die etwas geschmeidig ist. Mit *Titan* hat man keine Verbindung hervorbringen können.

Mit *Antimon* schmilzt das Kupfer leicht zusammen und giebt eine blassrothe Verbindung, wenn die Quantität des letzteren geringe war. Gleiche Theile geben eine spröde Metallmasse von violetter Farbe.

Die Verbindungen des *Goldes*, des *Platins* und des *Silbers* mit dem Kupfer, habe ich schon bei diesen Metallen angeführt.

1 Th. *Iridium* schmilzt mit 4 Th. Kupfer zu einem blassrothen, geschmeidigen Gemische zusammen. Ein Zusatz von ungefähr 1/8 Zink macht dasselbe silberähnlich und sehr politurfähig.

Mit dem *Quecksilber* verbindet sich das Kupfer sehr schwer. Um ein Kupferamalgam zu erhalten, schlägt man Kupfer aus seiner Auflösung durch Zink nieder, und wäscht den Niederschlag sorgfältig aus, oder man reducirt Kupferoxyd mit Wasserstoffgas, und übergiesst das vertheilte Kupfer mit einigen Tropfen salpetersauren Quecksilberoxyduls, wovon es amalgamirt wird; man reibt es darauf mit seinem 3fachen Gewicht Quecksilber, und erhitzt endlich das Gemische in einem Tiegel. Das Amalgam hat eine hellrothe Farbe.

Von den Verbindungen des Kupfers mit *Zink* und *Zinn* zu Messing, Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall werde ich bei diesen Metallen sprechen. Ich will jedoch hier über den Ueberzug von Zinn (Verzinnung), den man den kupfernen Gefässen giebt, einige Worte sagen. Die inwendige Seite des Kupfers wird ganz gereinigt und mit feinem Sande gescheuert, so dass die Oberfläche völlig metallisch wird. Darauf wird die Oberfläche entweder mit einer concentrirten Auflösung von Salmiak bestrichen, oder sie wird mit Harz überpudert, oder man macht beides, worauf das kupferne Gefäss über dem Feuer erhitzt wird, so dass es auf allen Punkten die Hitze von schmelzendem Zinn, oder etwas darüber, annimmt. Der Salmiak dient zur Auflösung des Kupferoxyduls, welches sich dabei bildet, und das Harz wird zugesetzt, um es zu reduciren. Nun giesst man geschmolzenes Zinn ein, welches mit einem groben Wischlappen auf der Oberfläche des Kupfers umhergerieben wird, bis dass

sich diese mit einem Häutchen von Zinn überall bedeckt hat, worauf das überflüssige Zinn abgestrichen und ausgegossen wird. Diese Operation ist so einfach, und es ist von so grosser Wichtigkeit, dass sie von Zeit zu Zeit auf Kochgefässen von Kupfer erneuert werde, dass man in letzteren Zeiten angefangen hat, sie von Dienstboten verrichten zu lassen.

Die Anwendbarkeit des Kupfers in dem Haushalt, in den Künsten und Gewerben zu beinahe unzähligen Bedürfnissen ist allgemein bekannt. Man bedient sich seiner farbigen Oxyde und Salze zu Farben, und mehrere davon sind Arzneimittel. Sie sind stark zusammenziehend und stärkend, erregen in grösseren Dosen Erbrechen und in einer noch grösseren Menge eingenommen, äussern sie giftige Wirkungen, Kolikschmerzen, Erbrechen, Diarrhoe u. s. w. Das beste Mittel, diese Folgen zu heben, ist eine starke Auflösung von Zucker in Wasser, die in Menge eingenommen wird. Die Wirkung des Zuckers ist hierbei so kräftig, dass, nach Orfila's Versuchen, eine Dose Grünspahn, die innerhalb 2 Stunden einen Hund würde getödtet haben, ihm keine Art von Uebelsein verursacht, wenn sie mit viel Zucker gemischt ist. Duval injicirte in den Magen eines Hundes 4 Loth Grünspahn in Essig aufgelöst, und nach einigen Minuten injicirte er 8 Loth Zuckersyrup, welches mit einem Zwischenraum von einer halben Stunde noch 2 Mal wiederholt ward, so dass also 24 Loth Syrup eingegeben wurden. Die Symptome von Vergiftung, welche sich anfangs einstellten, hörten auf und der Hund blieb gesund. Aeusserlich wirken seine Präparate, in geringer Quantität, zusammenziehend, und in grösserer reizend oder selbst als Aetzmittel. Als Arzeneimittel werden von den Salzen des Kupfers gebraucht das schwefelsaure, essigsaure und basisch essigsaure Kupferoxyd, und das basische Doppelsalz aus Ammoniak, Kupferoxyd und Schwefelsäure.

10. Uran. (*Uranium.*)

Das Uran ist 1789 von Klaproth entdeckt worden. Er fand es in dem am häufigsten vorkommenden Uran-Mineral, in der sogenannten Pechblende von Johann-Georgenstadt, welche hauptsächlich aus Uranoxydul besteht. Später fand

man auch das Oxyd an demselben Orte. Mit Phosphorsäure verbunden, ist es im Uranit enthalten, und in geringerer Menge findet es sich noch in einigen anderen Mineralien. Es ist im Allgemeinen eines der seltener vorkommenden Metalle.

Das Uran gehört zu den am leichtesten reducirbaren Metallen; da es aber äusserst strengflüssig zu sein scheint, so glaubte man, es wäre auch eben so schwer herzustellen. Klaproth erhielt, durch Reduction im Kohlentiegel bei sehr strenger Hitze, eine graue, fest zusammenhängende, harte und poröse Masse, die durch die Feile Metallglanz und eine stahlgraue Farbe annahm, und in der Löthrohrflamme nur wenig verändert wurde. Richter wandte zur Reduction des Urans 300 Gran Oxyd, 150 Gran Kohlenpulver, 360 Gran Kali und 240 Gran Kieselsäure an, welche er der Hitze einer gewöhnlichen Eisenprobe aussetzte, und wodurch er einen wohlgeflossenen Regulus erhielt, der 80 Gran wog. Dieser hatte eine glatte Oberfläche, stahlgraue Farbe und zeigte Spuren einer netzförmigen Krystallisation. Er war sehr spröde und von einem feinkörnigen Bruch. Es lässt sich vermuthen, dass Klaproth's Regulus Kohlenuran war, und dass der von Richter zugleich Kiesel und vielleicht Kalium enthielt. Bucholz, der gefunden hatte, dass das Uranoxyd nur sehr wenig Sauerstoff enthält, mischte 100 Gran des Oxyds mit 5 Gran Kohlenpulver und bedeckte die Masse in einem Tiegel mit einer Schicht von gepulverter Kohle. Der Tiegel wurde nachher während 3 Stunden der strengsten Hitze, die man hervorzubringen vermochte, ausgesetzt. Das Oxyd hatte eine nicht geflossene, aber zusammengesinterte Masse von kleinen, leicht trennbaren, schwach metallischglänzenden Krystallen geliefert. Diese Krystalle waren an der Luft unveränderlich, sehr spröde, entzündeten sich beim Erhitzen und verglimmten zu grünem Oxyd. Ihr eigenthümliches Gewicht war $= 9{,}00$.

Später fand Arfvedson, dass das Uranoxyd in einer gläsernen Röhre sehr leicht reducirt wird, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas darüber leitet, während das Oxyd über der Flamme einer Weingeistlampe gelinde glüht. Es reducirt sich dabei leichter als Bleioxyd. Im reducirten Zustande stellt es ein zimmtbraunes, nicht metallisches Pulver

dar. Nimmt man aber statt des Oxyds das Doppelsalz von Uranchlorid und Chlorkalium, und glühet es in einem Strom von Wasserstoffgas, so schmilzt das Salz, und das Uran wird aus dem geschmolzenen Salze reducirt, indem sich Chlorwasserstoffsäuregas entbindet. Das reducirte Uran setzt sich dann in kleinen, regelmässigen octaëdrischen Krystallen ab, welche man durch Auflösung des Chlorkaliums in Wasser rein ausscheiden kann. Diese Krystalle haben sehr starken Metallglanz und eine dunkelgraue oder beinahe schwarze Farbe. Betrachtet man sie im Sonnenlichte durch ein Vergrösserungsglas, so findet man sie durchsichtig und dunkelbraun. Durch Pulvern verlieren sie ganz das metallische Ansehen und geben ein nicht metallisches, dunkelrothes Pulver, dessen dunklere Farbe Arfvedson davon herleitet, dass es sich in einem Zustande grösserer Dichtigkeit befinde, als das aus dem reinen Oxyd reducirte. — Das metallische Uran hat daher die Eigenschaft mit dem Selen, dem Tantal, dem Titan und einigen anderen Metallen gemein, nur im geschmolzenen oder krystallinischen Zustande metallisch zu erscheinen. Die Eigenschaft, durchscheinend zu sein, theilt es mit dem Selen. — In Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure ist es unauflöslich, auch wenn die Säuren concentrirt sind. Von Salpetersäure aber wird es leicht und mit Entbindung von Stickoxydgas aufgelöst. Es wird aus seinen Auflösungen weder von anderen Metallen, noch, so viel man weiss, durch die Einwirkung der elektrischen Säule reducirt.

Das Atom des Urans wiegt 2711,358, und wird mit U bezeichnet; das Doppelatom, Ʉ, wiegt 5422,715.

Uranoxyde. Wir kennen von diesem Metall nur zwei Oxydationsstufen, das Oxydul und das Oxyd. *1. Uranoxydul* erhält man am vortheilhaftesten aus der Pechblende, welche aber, nach Arfvedson's Versuchen, mehrere andere Metalle, wie Blei, Kupfer, Kobalt, Zink, Eisen und Arsenik nebst Schwefel, enthält, und von welchen die meisten in grösserer oder geringerer Menge in den vor Arfvedson untersuchten Uranoxyden vorhanden gewesen sind. Nach Arfvedson wird das Oxydul aus der Pechblende folgendermaassen erhalten: Man löst das Mineral in Königswasser auf, giesst die Auflösung vom Schwefel und von der unaufgelösten Bergart ab, und leitet durch die Flüssigkeit einen

Strom von Schwefelwasserstoffgas. Es entsteht dadurch ein braunrother Niederschlag, der eine Verbindung von Schwefelarsenik mit Schwefelkupfer und Schwefelblei ist; nachher, wenn die letztgenannten Körper ganz ausgefällt sind, schlägt sich nur gelbes Schwefelarsenik nieder. Der Niederschlag wird abgeschieden, der Schwefelwasserstoff durch Kochen aus der Flüssigkeit ausgetrieben und das Eisen mittelst Salpetersäure in Oxyd verwandelt. Die Flüssigkeit wird mit kaustischem Ammoniak gefällt und der Niederschlag, der nun aus Uranoxyd, Eisenoxyd, Kobaltoxyd und Zinkoxyd besteht, wird nach dem Auswaschen mit verdünntem kohlensauren Ammoniak übergossen, welches das Eisenoxyd unaufgelöst hinterlässt. Die gelbe Auflösung wird nun so lange gekocht, bis alles kohlensaure Ammoniak verflüchtigt ist, wobei das Uranoxyd sich niederschlägt. Es wird nun gewaschen, getrocknet und geglüht; das geglühete Oxyd wird mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, und wenn es ganz zu einem sehr feinen, dunkelgrauen Pulver zergangen ist, wird es auf das Filtrum genommen und gut ausgewaschen. Das Glühen des gelben Oxyds und die nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure gründen sich darauf, dass das reine Uranoxyd im Feuer in Uranoxydul verwandelt wird, dass aber der Theil davon, der mit einer Salzbasis in Verbindung ist, seinen Sauerstoff behält und eine Art Salz bildet, worin das Uranoxyd die Säure vorstellt. Das geglühte Uranoxydul ist in verdünnter Chlorwasserstoffsäure so gut wie unauflöslich, das Uranoxyd und die damit verbundene Basis aber lösen sich darin auf. *) Das Uranoxydul ist schwärzlich grün; es ist in concentrirter Schwefelsäure mit Beihülfe der Wärme auflöslich. Auch concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst etwas davon auf. Von Salpetersäure wird es unter Entbindung von Stickoxydgas leicht aufgelöst, wobei es sich in Oxyd verwandelt. Aus der Auflösung eines Oxydulsalzes schlagen kaustische Alkalien ein graugrünes Oxydulhydrat nieder, welches aber sehr bald gelblich und endlich auf Kosten der Luft ganz in Oxyd verwandelt wird. Zuweilen erscheint die-

*) Aus dieser Auflösung kann das Uranoxyd durch Fällung mit Ammoniak im Ueberschuss, durch Glühen des Niederschlags und nachherige Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure, in reinem Zustande erhalten werden.

ses Hydrat braun oder sogar purpurfarben; ich lasse es unentschieden, ob dieses nicht eine Verbindung beider Oxyde ist. Erhitzt man die Flüssigkeit mit dem gefällten Oxydulhydrate, so bekommt es eine dunklere Farbe und verliert mit seinem chemisch gebundenen Wasser zugleich seine Leichtlöslichkeit in Säuren. Wird ein Uranoxydulsalz mit kohlensaurem Ammoniak niedergeschlagen, so löst sich der Niederschlag in dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel mit grüner Farbe auf.

Nach Arfvedson's Versuchen besteht das Uranoxydul aus 96,443 Th. Uran und 3,557 Th. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall nehmen 3,688 Th. Sauerstoff auf. Ich habe genau dasselbe Resultat erhalten. Es besteht aus 1 Atom Uran und 1 At. Sauerstoff, $\dot{U}$, und sein Atom wiegt 2811,358. Unter allen bekannten Salzbasen ist es diejenige, welche den wenigsten Sauerstoff enthält. — Mit den Flüssen giebt es ein sehr schwarzes Email, und in der Berliner Porzellanmanufactur wird es von Frick als ein, an Reinheit alle übrigen schwarzen Farben übertreffendes Schwarz auf Porzellan angewendet.

2. *Uranoxyd.* Es ist gelb; als Hydrat findet es sich natürlich, wiewohl selten. Man hat es noch nicht im isolirten Zustande darstellen können. Versucht man ein Uranoxydsalz durch eine andere Basis zu fällen, so verbindet sich das Oxyd mit dem Fällungsmittel, und was man für ein Uranoxydhydrat hält, ist in der That eine salzartige Verbindung, worin das Oxyd die Rolle einer Säure spielt. Das Hydrat rein zu bekommen, gelingt nur dann, wenn man das Hydrat des Oxyduls in einem sauerstoffleeren Raume wäscht und dann in der Luft sich oxydiren lässt. Nach Chevreul's Versuchen reagirt das Uranoxyd auf Lackmus wie eine Säure, färbt aber das Hematin (den Farbestoff des Campechenholzes) blau, wie es die Alkalien thun. Das Hydrat zerlegt sich in der Hitze, es wird Wasser und Sauerstoffgas entbunden, und es bleibt Oxydul zurück. Schlägt man das Uranoxyd durch kaustisches Ammoniak nieder, so ist der Niederschlag uransaures Ammoniak und giebt, wenn er erhitzt wird, ammoniakhaltiges Wasser und Stickgas.

Herschel giebt folgende Methode an, um unmittelbar aus der Pechblende reines Uranoxyd zu erhalten: Man löst

das Mineral in Salpetersäure auf, dampft die überschüssige Säure ab, löst in Wasser und schlägt kalt durch Kaliumeisencyanür nieder; nach dem Abgiessen der Flüssigkeit wird der Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Kali übergossen, die nicht zu concentrirt sein darf. Diese löst das Uranoxyd und viel Eisencyanür auf, und die übrigen Oxyde bleiben ungelöst zurück. Aus der Lösung in kohlensaurem Alkali wird das Uranoxyd mit kaustischem Kali niedergeschlagen. Dieser Niederschlag ist jedoch nicht Uranoxyd, sondern eine Verbindung desselben mit Kali. Es muss in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden. Denn wird das Uranoxyd mit einem feuerfesten Alkali niedergeschlagen, oder enthält die Auflösung zugleich eine Erde oder ein Metalloxyd, so schlagen sich diese, auch wenn sie sonst nicht dadurch fällbar sind, mit dem Uranoxyd zugleich nieder.

Die Verbindungen des Uranoxyds mit Kali, Natron, den alkalischen Erden, mit Blei-, Zink-, Kobalt- und Nickeloxyd bleiben in der Glühhitze unverändert. Die uransaure Talkerde lässt sich rothglühen, ohne zersetzt zu werden. Bei dem Weissglühen giebt das Uranoxyd aber seinen Sauerstoff ab und wird in Oxydul verwandelt, welches auch mit den meisten uransauren Metalloxyden der Fall ist. Arfvedson hat gezeigt, dass wenn die Verbindungen des Uranoxyds mit Baryterde, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Kupferoxyd, in einem Strom von Wasserstoffgas geglühet werden, sich Wasser bildet, und dass die in dem Wasserstoffgas abgekühlte Masse die Eigenschaft hat, in Berührung mit der Luft sogleich Feuer zu fangen und einen lebhaften Pyrophor darzustellen. Nach Arfvedson's Analyse des so behandelten uransauren Bleioxyds scheint dieses in Uranblei verwandelt zu werden, was auch gewiss mit den leichter reducirbaren uransauren Metalloxyden der Fall sein muss. Bei einer Reduction der uransauren Baryterde, die ich vornahm, erhielt ich nicht so viel Wasser, als von dem Sauerstoff des Uranoxyds und der Erde entstehen sollte, und als ich die reducirte Masse gleich in Wasser hineinbrachte, so veränderte sie sich nicht, und Chlorwasserstoffsäure zog Baryterde mit Hinterlassung von Uranmetall aus. Ein anderer Theil der nämlichen Masse erhitzte sich in der Luft bis zum Glühen.

Ich werde die Erklärung dieser Erscheinung bei dem durch Wasserstoffgas reducirten Eisen anführen. Die Menge einer Basis, die man mit dem Uranoxyd verbunden findet, ist zuweilen sehr veränderlich, welches daher kommt, dass, wenn man die Verbindung mittelst Ammoniak niederschlägt, auch uransaures Ammoniak gebildet wird, dessen Ammoniak in der Hitze verfliegt. Nach einigen Versuchen, die ich mit uransaurer Baryterde und uransaurem Kali angestellt habe, beträgt in den mit der Basis völlig gesättigten Verbindungen der Sauerstoff der Basis die Hälfte von dem des Uranoxyds, in den neutralen aber ⅓ von dem des Oxyds, und es scheint, dass stärkere Basen, wie z. B. Baryterde und Bleioxyd, im Glühen eine Quantität Uranoxyd unzersetzt behalten können, welche 6 Mal so viel Sauerstoff als die Basis enthält. Die geglüheten uransauren Alkalien und Erden haben eine sehr schöne und tiefe Orangefarbe, die in den mit Basis völlig gesättigten am tiefsten ist.

Das Uranoxydhydrat löst sich in kohlensauren Alkalien, besonders in den zweifach kohlensauren, auf, und wenn die Flüssigkeit concentrirt ist, setzt sich ein kohlensaures Doppelsalz nach einer Weile in citrongelben Krystallen daraus ab. Die Auflösung in kohlensaurem Ammoniak muss verdünnt sein, wenn sich diese Krystalle nicht bilden sollen, und sind sie einmal entstanden, so ist eine grosse Menge des Auflösungsmittels nöthig, um sie wiederum aufzulösen. Wird diese Auflösung gekocht, so verfliegt das Ammoniak und das Uranoxyd schlägt sich als ein hellgelbes, körniges Pulver zu Boden. Es enthält nun sowohl Ammoniak als Kohlensäure, welche durch Waschen nicht ausgezogen werden können. Setzt man das Waschen lange fort, so geht das Uranoxyd nach und nach durch das Filtrum und bildet eine gelbliche Milch. Bei Analysen ist es daher nöthig, das Uranoxyd mit einer Salmiakauflösung zu waschen, und doch erhält man in der durchgeseiheten Flüssigkeit immer Spuren von Uranoxyd, so dass es einigermaassen schwer hält, dieses Oxyd bei analytischen Versuchen ohne Verlust auszuscheiden. Wenn man die Krystalle, die sich aus einer Auflösung des Uranoxyds in zweifach kohlensaurem Kali absetzen, glühet, so entweicht Kohlensäure, die Masse wird ziegelroth, das Wasser zieht nun daraus eine grosse Menge

von kohlensaurem Kali und hinterlässt uransaures Kali. Wird dieses in Wasserstoffgas geglüht, so bekommt man Uranoxydul mit Kalihydrat verbunden, welches sich an der Luft nicht erhitzt. Wasser zieht nur wenig Kali daraus; Säuren lösen es aber auf und hinterlassen ein Uranoxydul, welches so fein vertheilt ist, dass es durch das Papier läuft.

Mit Säuren verbindet sich das Uranoxyd und giebt citrongelbe Salze, die aber schwer neutral zu erhalten sind. Wie alle Oxyde, welche sowohl die Rolle von Säuren als von Basen spielen können, giebt das Uranoxyd besonders schöne Doppelsalze. Die einfachen Salze lassen die Säure im Feuer fahren, die Doppelsalze aber behalten sie weit fester.

Bei der Untersuchung der Zusammensetzung des Uranoxyds fand Arfvedson in einigen Versuchen das Verhältniss des Sauerstoffs des Oxyds zu dem des Oxyduls wie 2:3, in anderen wie 3:5; er zieht aber das erstere Resultat dem letzteren als wahrscheinlicher vor. Die Resultate einiger Versuche, die ich zur Ausmittelung dieses Punktes angestellt habe, näherten sich bald dem einen und bald dem anderen; die meisten trafen aber mit dem Verhältniss 2:3 ein, womit auch die Sättigungscapacität des Uranoxyds als Säure übereinstimmt. Diesem zufolge ist das Uranoxyd aus 94,76 proc. Uran und 5,24 proc. Sauerstoff zusammengesetzt, und 100 Th. Uran nehmen 5,529 Th. Sauerstoff, d. h. 1½ Mal so viel wie im Oxydul, auf. Das Uranoxyd besteht also aus 1 Doppelatom Uran und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Ʉ}}$, und sein Atom wiegt 5722,715.

Schwefeluran. Zum Schwefel hat das Uran eine sehr schwache Verwandtschaft. — Klaproth und Bucholz versuchten Schwefeluran durch Glühen des Oxyds mit Schwefel zu erhalten. Es entbindet sich dabei schwefligsaures Gas, der Rückstand ist aber nur Uranoxydul. Arfvedson leitete Schwefelwasserstoffgas über Uranoxydul in einer gläsernen Röhre, die er bis zum Glühen erhitzt hatte. Es wurde Wasser und schweflige Säure entbunden, und das Uran in metallischen Zustand versetzt. Die Ursache des Nichtgelingens scheint die zu sein, dass sowohl Schwefel als Wasserstoff dazu beitragen, das Uranoxydul zu reduciren, und nachher hat das hergestellte Uran nicht das Vermögen, den Schwefelwasserstoff zu zerlegen. H. Rose leitete über Uranoxydul,

oxydul, welches er in einer Porzellanröhre sehr heftig glühte, Dämpfe von Schwefelkohlenstoff, und hierdurch erhielt er Schwefeluran. Das so gewonnene Schwefeluran ist dunkelbleigrau, beinahe schwarz von Farbe, und giebt beim Reiben einen grauen, metallischen Strich. Im Feuer verbrennt es zu Oxydul. Chlorwasserstoffsäure greift es nur wenig an, Salpetersäure aber löst es auch in der Kälte und mit Hinterlassung von Schwefel auf. Man hat angegeben, dass das auf dem nassen Wege gebildete Schwefeluran eine chokoladebraune Farbe habe. Diess ist unrichtig und, wie ich oben gezeigt habe, nur dann der Fall, wenn die Auflösung Arsenik und Kupfer oder Blei enthält. Ist sie davon befreit, so schlagen die Sulfhydrate das Schwefeluran mit schwarzer Farbe nieder, und wenn das Fällungsmittel im Ueberschuss angewandt wird, löst es etwas vom Niederschlage wieder auf, indem die Flüssigkeit dunkelbraun und zuletzt undurchsichtig wird. Nimmt man den Niederschlag auf ein Filtrum, so löst das Waschwasser etwas davon auf und geht mit dunkelbrauner Farbe durch. Lässt man ihn, ehe er völlig ausgewaschen ist, lange im feuchten Zustande und so, dass er nicht austrocknet, der Luft ausgesetzt, so wird er nach und nach gelb, und endlich nach ein Paar Wochen orangefarben. Die nämliche Verbindung wird erhalten, wenn man ein alkalihaltiges Uranoxydhydrat mit Wasser anrührt, Schwefelwasserstoff unter stetem Umrühren langsam durchstreichen lässt, und, wenn die Farbe die gehörige Tiefe erhalten hat, die Operation unterbricht. Wird sie zu lange fortgesetzt, so geht das Oxyd ganz in Schwefeluran über und wird schwarz. Diese Verbindung scheint ein Oxysulphuretum zu sein, d. h. eine Verbindung von Schwefeluran mit Uranoxyd. In der Hitze giebt sie schweflige Säure, Wasser und Uranoxydul. Chlorwasserstoffsäure löst sie auf, hinterlässt Schwefel und entbindet Schwefelwasserstoffgas, Wird das auf nassem Wege gebildete Schwefeluran wohl ausgewaschen und getrocknet, so bekommt man eine harte, zusammengebackene, schwarze Masse, die aber kein Schwefelmetall enthält, sondern nur ein inniges Gemenge von Uranoxydul und Schwefel ist. Digerirt man es mit Chlorwasserstoffsäure, so löst sich das Oxydul nach und nach ohne Gasentbindung zu einer

grünen Flüssigkeit auf, und der Schwefel bleibt in losen Flocken zurück.

Man kennt noch keine Verbindung des Urans mit *Phosphor*. Mit *Kohle*, *Bor* und *Wasserstoff* scheint es sich nicht zu verbinden.

Kalium reducirt das Uranoxydul und giebt eine Legirung, die sich in der Luft von selbst entzündet. Ich habe schon erwähnt, wie dergleichen Verbindungen des Urans mit anderen Metallen, durch Reduction von uransauren Metallsalzen mittelst Wasserstoffgas, erhalten werden. Sie sind, so viele bis jetzt untersucht sind, sämmtlich pyrophorisch.

11. Wismuth. (*Bismuthum.*)

Das Wismuth ist schon von Alters her bekannt, es wurde jedoch häufig mit Zinn und Blei verwechselt. Stahl und Dufay zeigten zuerst, dass es ein eigenes, von anderen bestimmt verschiedenes Metall sei. Es kommt meistens gediegen vor. Seltner findet es sich in Verbindung mit Schwefel, Tellur und als Oxyd.

Aus den Erzen, welche gediegenes Wismuth enthalten, wird das Metall, namentlich in Sachsen, ganz einfach durch Aussaigerung gewonnen. Das zerkleinerte Erz wird in Röhren gefüllt, die in einem eignen Ofen eingemauert liegen, und darin bis zum Glühen erhitzt; das ausschmelzende Wismuth läuft ab und wird in Pfannen aufgefangen *) Es kommt ohne weitere Zubereitung in den Handel und ist, im Verhältniss zur Seltenheit seines Vorkomens, sehr wohlfeil. In diesem Zustande is es jedoch keineswegs rein, sondern enthält Arsenik, Eisen und wohl auch andere Metalle. Um es rein zu erhalten, löst man Wismuth in Salpetersäure auf und vermischt die klare Auflösung mit vielem Wasser; hierdurch wird das Wismuth als ein basisches Salz in Gestalt eines weissen Niederschlags abgeschieden, und die anderen Metalle bleiben aufgelöst. Den abfiltrirten und getrockneten Niederschlag vermischt man darauf mit etwas schwar-

*) Als man im J. 1770 bei Gregersklack am Bispberge in Dalarne nach Metallen suchte und den Fels durch Anwendung von Holzfeuer sprengte, floss eine bedeutende Menge Wismuth aus. Später suchte man dieses Metall an demselben Orte, fand aber nur einige Stufen für Sammlungen.

zem Fluss und reducirt ihn bei gelinder Hitze in einem Tiegel, auf dessen Boden man das Metall nachher angesammelt findet. Nach Chaudet soll man das gewöhnliche, unreine Wismuth auf einem Test oder einer Capelle, wie sie zum Abtreiben des Silbers angewandt werden, schmelzen, wobei es oxydirt und von der Capelle eingesogen wird. Die Capellmasse soll man darauf mit 2 Th. schwarzem Fluss mengen und in einem Tiegel das Wismuth daraus reduciren. Bei nochmaliger Wiederholung dieses Verfahrens soll man ein ziemlich reines Metall erhalten.

Das Wismuth hat eine weisse Farbe, mit einem Stich in's Röthliche. Es ist stark glänzend und von grossblättrig krystallinischem Gefüge. Es ist spröde und leicht zu pulvern, in ganz reinem Zustande soll es jedoch etwas geschmeidig sein. Eine gegossene Wismuthstange von $^1/_{10}$ Zoll Durchmesser trägt, nach Muschenbröck, ein Gewicht von ungefähr 40 Pfund. Das Wismuth hat eine grosse Neigung zu krystallisiren. Man braucht nur ein oder einige Pfund davon zu schmelzen, bis zur Erstarrung der Oberfläche langsam erkalten zu lassen, und den noch flüssigen Theil alsdann auszugiessen, um die inneren Wände des Tiegels mit schönen würfelförmigen, oft wie Kochsalz treppenförmig aufeinander gehäuften Wismuthkrystallen ausgekleidet zu erhalten. *) Seine Grundform ist, wie die der meisten Me-

*) Die fremden Einmischungen, besonders der Arsenikgehalt, im käuflichen Wismuth, sind seiner Krystallisation hinderlich. Um es in ausgezeichnet schönen und grossen Krystallen zu erhalten, schmilzt man es daher, nach Quesneville's Angabe, einige Zeit, am besten stundenlang, mit ganz wenig Salpeter, aber bei einer Temperatur, wodurch in letzterem eine gelinde Gasentwickelung entsteht. Wenn eine herausgenommene Probe vom Metall sich beim Umschütteln auf der Oberfläche grün oder goldgelb färbt, so ist es hinreichend lange geschmolzen; so lange sich aber die Probe beim Umschütteln roth, violett oder blau zeigt, muss das Schmelzen fortgesetzt werden. Das Metall wird darauf in einen zuvor erhitzten Tiegel ausgegossen und derselbe mit einem dünnen Eisenblech bedeckt, auf welches man glühende Kohlen legt, um die zu schnelle Erstarrung der Oberfläche des Wismuths zu verhindern. Sobald ein grosser Theil der Metallmasse erstarrt ist, schmilzt man mittelst einer glühenden Kohle an der Seite ein Loch in die Oberfläche, und giesst den noch flüssigen Theil aus. Im Tiegel

talle, ein reguläres Octaëder. Sein spec. Gewicht ist 9,83; durch vorsichtiges Hämmern kann es bis zu 9,8827 gebracht werden. Es ist leichter sehmelzbar als Blei, und schmilzt, nach Creighton's Versuchen, bei + 246°. Wenn es einmal geschmolzen ist, so kühlt es sich bis zu + 242¼° ab, ehe es zu erstarren anfängt. Rudberg fand den Erstarrungspunkt des Wismuths bei + 264°. Diese verschiedenen Angaben beruhen unstreitig auf ungleich richtig justirten Thermometerscalen. Das Wismuth zeigt dasselbe Phänomen wie das Wasser, nämlich sich im Augenblick des Erstarrens ganz stark auszudehnen, so dass die äussere, bereits erstarrte Rinde beim Erstarren der inneren Masse durchbrochen wird und ein noch flüssiger Theil herausquillt und darauf erstarrt. Dieser Umstand beruht, nach Marx, darauf, dass das Wismuth einen Punkt der höchsten Dichtigkeit hat, der einen oder einige Grade über demjenigen liegt, wobei die Krystallisation beginnt, und unter welchem Punkt das Metall sich wieder durch Abkühlung ausdehnt. Darum zersprengt das Wismuth, gleich wie gefrierendes Wasser, die Gefässe, worin es erstarrt. Bei einem Versuche, zu bestimmen, wie viel Wismuth im Erstarrungsaugenblick ausgepresst werde, glaubt Marx gefunden zu haben, dass es 1/53 vom Ganzen betrage. In hoher Temperatur ist das Wismuth flüchtig und lässt sich in verschlossenen Gefässen überdestilliren; es sublimirt sich dabei in Blättchen.

Das Atom des Wismuths wiegt 886,918, und wird mit Bi bezeichnet. Früher war es zu 1½ mal so gross berechnet, aus Gründen, die ich bei Abhandlung der Bestimmungsart der Atomgewichte der Körper anführen werde.

Wismuthoxyde. Das Wismuth verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff und bildet damit 3 Oxyde. — *1) Wismuthsuboxyd.* Bleibt fein gepulvertes Wismuth der Luft ausgesetzt, so verändert es nach und nach seine Farbe und verwandelt sich in röthlichbraunes Suboxyd. Es bildet sich ebenfalls, wenn das Metall bei gelinder Hitze an der Luft geschmolzen wird. Ferner erzeugt es sich um den negativen Leiter einer äusserst schwachen hydroelektrischen Vorrich-

findet man ausserordentlich schöne, oft Zoll lange, gewöhnlich mit den schönsten Farben angelaufene Wismuthkrystalle

tung, wenn die Flüssigkeit um den negativen Leiter salpetersaures Wismuthoxyd ist. Nach Vogel erhält man es, wenn basisches salpetersaures Wismuthoxyd in verschlossenen Gefässen mit im Ueberschuss zugesetztem Zinnchlorür digerirt wird. Es bildet sich dann ein kohlschwarzes Pulver, welches man mit kochendem Wasser auszuwaschen und im luftleeren Raume zu trocknen hat. Es ist entzündlich und verbrennt, fast wie Zunder, zu Wismuthoxyd. In heisser Chlorwasserstoffsäure ist es löslich. Von verdünnter Salpetersäure wird es zerlegt, in Oxyd, welches sich auflöst, und in metallisches Wismuth, welches als ein graues Pulver ungelöst bleibt. Wenn Wismuth mit saurem phosphorsauren Natron vor dem Löthrohr auf Kohle geschmolzen und darauf in der Reductionsflamme erhitzt wird, so erhält man ein klares Glas, welches beim Erkalten eine schwarze Farbe annimmt. Dieses Verhalten, welches ausser der Farbe dem des Kupferoxyduls ähnlich ist, scheint zu zeigen, dass das Suboxyd des Wismuths Salze bildet, wenigstens auf dem trockenen Wege.

2) *Wismuthoxyd.* Es wird auf trockenem Wege gebildet, wenn das Wismuth bis zur Weissglühhitze erhitzt wird, wobei es sich entzündet und mit einer kleinen blauen, kaum bemerklichen Flamme brennt. Es sublimirt sich dabei das Oxyd als ein gelbes Pulver. Wird das Wismuth in Wasserdämpfen erhitzt, so oxydirt es sich bei keiner Temperatur. Die beste Art, das Wismuthoxyd zu erhalten, ist, Wismuthmetall in Salpetersäure aufzulösen, die Auflösung mit Wasser niederzuschlagen und den Niederschlag zu glühen. Man erhält ein strohgelbes Oxyd, welches in stärkerer Hitze zu einem dunkelbraunen oder schwarzen, undurchsichtigen Glase schmilzt, das während des Erkaltens wieder heller wird und eine gelbe Farbe annimmt. Im Schmelzen löst es Kieselsäure, Thonerde und Metalloxyde leicht auf. Das spec. Gewicht des geschmolzenen Oxydes ist 8,211. Das durch Wasser aus der Wismuth-Auflösung gefällte salpetersäurehaltige Oxyd wird durch kaustisches Kali oder Natron in reines Hydrat verwandelt. In überschüssigem kaustischen Kali ist es nicht löslich; eben so wenig in den kohlensauren Alkalien.

Nach Lagerhjelm sind im Wismuthoxyd 100 Th. Metall mit 11,275 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält

89,87 proc. Wismuth und 10,13 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Sauerstoff, $\dot{B}i$, sein Atom wiegt 986,918. Nach dem früher angenommenen unrichtigen Atomgewicht des Metalles nahm man eine Zeit lang an, das Wismuthoxyd bestünde aus 2 At. Wismuth und 3 At. Sauerstoff, und berechnete sein Atomgewicht zu 2960,754.

3. Wismuthsuperoxyd. Es ist ganz neuerlich von A. Stromeyer entdeckt worden. Zwar war vorher schon ein Versuch von Bucholz bekannt, bei welchem dieser ein Wismuthoxyd erhalten hatte, welches mit Chlorwasserstoffsäure Chlor entwickelte, und ohne Zweifel ein mit Superoxyd gemengtes Wismuthoxyd war; indessen hatte es ausser der Eigenschaft, mit Chlorwasserstoffsäure Chlor zu entwickeln, keine Aehnlichkeit mit dem Superoxyd, welches nun Stromeyer darzustellen gelehrt hat. Seine Bereitung ist folgende: Wismuthoxyd, so wie man es durch Glühen von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält, wird zu feinem Pulver gerieben und davon das feinste abgeschlämmt. Dieses wird mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron so lange gekocht, bis es schwarzbraun geworden ist. Da es schwer hält, die letzten Antheile Oxyd in Superoxyd umzuändern, so hat man das schwarze Pulver, nachdem man es abgeschieden und ausgewaschen hat, mit Salpetersäure zu digeriren, die mit ihrem 9fachen Gewicht Wassers verdünnt ist. Hierdurch wird das noch unveränderte Oxyd ausgezogen; das zurückbleibende Superoxyd wird zuerst mit verdünnter Salpetersäure und darauf mit Wasser ausgewaschen. Gegen Erwartung wird das Hydrat des Wismuthoxyds nicht so schnell in Superoxyd umgeändert; die Verwandtschaft des Oxyds zum Wasser wirkt seiner Vereinigung mit Sauerstoff entgegen; jedoch erhält man auch mit dem Hydrat zuletzt Superoxyd. Bei Anwendung von basischem salpetersauren Wismuthoxyd erhält man ein Gemenge von Superoxyd und basischem Chlorwismuth, aus dem sich das letztere Salz nicht vollständig durch Salpetersäure ausziehen lässt. Mit dem Wasserstoffsuperoxyd lässt sich das Wismuthsuperoxyd nicht darstellen. Sättigt man verdünnte Salpetersäure mit Bariumsuperoxyd und setzt geschlämmtes Wismuthoxyd hinzu, so entwickelt sich Sauerstoffgas unter Aufbrausen, und das Oxyd bleibt unverändert.

Das Wismuthsuperoxyd ist ein dunkelbraunes Pulver, welches kein Wasser enthält. Es lässt sich bis zum Siedepunkt des Quecksilbers ohne Zersetzung erhitzen; aber wenige Grade darüber wird es in Wismuthoxyd und Sauerstoffgas zersetzt. Zeigt sich dabei Wasser, so beweist diess, dass das Superoxyd mit einem basischen Salz gemengt war. In Vermengung mit brennbaren Körpern verglimmt es lebhaft, wenn man das Gemenge an einem Punkt anzündet. Concentrirte Säuren entwickeln aus diesem Superoxyd Sauerstoffgas, meist bei gewöhnlicher Temperatur; verdünnte beim Erwärmen. Von liquider schwefliger Säure wird es nicht reducirt. Chlorwasserstoffsäure entwickelt damit Chlor unter Bildung von Chlorwismuth. — Es besteht aus 1 Doppelatom Wismuth und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Bi}}$, oder aus 85,354 proc. Wismuth und 14,466 Sauerstoff, d. h. das Metall nimmt darin 1½ mal so viel Sauerstoff wie im Oxyd auf.

Schwefelwismuth. Das Wismuth verbindet sich leicht mit dem Schwefel. Die Verbindung ist stark metallisch glänzend, hell bleigrau, blättrig krystallinisch und schwer schmelzbar. Ihr spec. Gewicht ist 7,501. Sie findet sich als Mineral und krystallisirt, unter andern bei Riddarhytta in Westmanland. Sie besteht, nach Lagerhjelm, aus 81,51 proc. Wismuth und 18,49 Schwefel, oder aus 1 Atom Wismuth und 1 At. Schwefel; ihr Atom wiegt 1088,55. Derselbe fand, dass sich das Schwefelwismuth in allen Proportionen mit reinem Wismuth zusammenschmelzen lässt. Dieser Umstand ist Ursache, warum aus einem mit Wismuth zusammengeschmolzenen Schwefelwismuth, wenn es erstarrt und sich dabei, wie es mit dem Wismuth selbst der Fall ist, ausdehnt, zuletzt Kugeln von reinem Wismuth ausgepresst werden, die bei der Temperatur, wobei das Schwefelwismuth erstarrt ist, sich flüssig erhalten. Nach Marx dehnt sich das Schwefelwismuth im Augenblick des Erstarrens bis zu ¼ seines Volumens aus.

Phosphorwismuth. Phosphor und Wismuth haben nur schwache Verwandtschaft zu einander. Lässt man auf Wismuth, welches in einem Glaskolben schmilzt, Phosphor fallen, so sublimirt der Phosphor ab, ohne sich damit zu verbinden, und im Metall findet man nur Spuren von Phosphor. Leitet man dagegen in eine Lösung von salpetersaurem Wismuth-

oxyd Phosphorwasserstoffgas, so schlägt sich schwarzes Phosphorwismuth nieder. Bei der Destillation verliert es seinen ganzen Phosphorgehalt.

Wismuthlegirungen. Das Wismuth verbindet sich leicht mit den Metallen; diese Verbindungen sind in der Regel leicht schmelzbar. Es vereinigt sich leicht mit den Radikalen der Alkalien. Wasser oxydirt in diesen Legirungen das Alkalimetall unter Wasserstoffgas-Entwickelung und lässt das reine Wismuth pulverförmig zurück. Die Verbindung mit *Kalium* erhält man, wie Vauquelin zuerst fand und wie ich schon beim Antimon anführte, durch Zusammenschmelzen von Wismuth mit zweifach weinsaurem Kali.

Eben so erhält man die Verbindung mit *Natrium.* Nach Marx dehnt sich ein, aus ungefähr gleichen Volumen beider Metalle zusammengeschmolzenes Wismuthnatrium beim Erstarren stark aus, was er bei dem Wismuthkalium nicht fand.

Mit *Selen* verbindet sich das Wismuth leicht und unter schwacher Feuererscheinung. Die Verbindung fliesst bei Glühhitze mit spiegelnder Oberfläche; sie ist silberweiss, glänzend und im Bruch stark krystallinisch.

Tellurwismuth. Es findet sich als Mineral und zwar öfters krystallisirt bei Schemnitz in Ungarn. Es sieht im Ganzen wie Schwefelwismuth aus, und besteht aus einem Atom von jedem Metall; allein es scheint zugleich mit 1 At. Schwefelwismuth verbunden zu sein. Denn es besteht aus 58,3 proc. Wismuth, 36,05. Tellur, 4,32 Schwefel und 1,33 fremder Substanzen aus der Gangart, was der Formel $\acute{Bi} + 2Bi\,Te$ entspricht. Wismuth und Tellur lassen sich übrigens nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen.

Zum *Arsenik* hat das Wismuth eben so schwache Verwandtschaft wie zum Phosphor, und aus der Verbindung lässt sich das Arsenik durch Hitze austreiben, so dass, nach Bergman, das zurückbleibende geschmolzne Metall nur $1/15$ Arsenik zurückbehält. Auf nassem Wege erhält man diese Arsenikverbindung durch Zersetzung eines Wismuthsalzes mit Arsenikwasserstoffgas; durch Destillation wird sie ebenfalls zersetzt.

Mit *Wolfram* bildet Wismuth eine spröde, halbmetallische, poröse Masse von bräunlicher Farbe.

Mit *Antimon* lässt es sich nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Gemische von 1 Antimon und ½ oder mehr Wismuth dehnt sich im Augenblick des Erstarrens aus, was Antimon allein nicht thut.

Der spröden Verbindungen des Wismuths mit *Gold, Platin, Palladium* und *Rhodium* ist schon bei diesen Metallen Erwähnung geschehen.

Mit *Silber* giebt das Wismuth eine spröde Legirung, die man zur Reinigung des Silbers auf der Capelle, statt des Blei's, vorgeschlagen hat. Chaudet hat gefunden, dass das Wismuth diesen Zweck besser als das Blei erfüllt, weil es in geringerer Menge angewandt werden kann, und sein geschmolzenes Oxyd leichtflüssiger ist und leichter in die Capelle eindringt, und weil die Operation geschwinder geht. Die Quantität des zum Abtreiben nöthigen Wismuths verhält sich zu der von Blei umgekehrt wie ihre beiden Sättigungscapacitäten, d. i. wie 7,7 : 11,2. Wenn also die Menge des Blei's bekannt ist, so kann diejenige des Wismuths daraus berechnet werden; aber das Wismuth hat, ausser dem höheren Preis, das Unvortheilhafte, bei dem Treiben in starker Hitze in's Kochen zu gerathen und zu spritzen. Die Probe treibt öfters nicht mit kugeliger Oberfläche und klebt nicht selten an die Capelle, deren Farbe jetzt weit dunkler ausfällt. Beim Ausscheiden des Silbers aus dem in der Kupfergrube zu Fahlun vorkommenden Bleiglanze geschah es zuweilen, dass das Silber gegen das Ende der Operation erstarrte und in eine unebene, halb blumenkohlähnliche Masse auswuchs, die mit einer neuen Quantität Blei abgetrieben werden musste, und wobei sich fand, dass auch Silber mit in die Capelle einging. Ich erhielt eine Probe des so erstarrten Silbers und fand, dass es Wismuthsilber war.

Mit *Quecksilber* giebt das Wismuth ein sehr flüssiges Amalgam. Gleiche Theile von beiden zusammengeschmolzen und langsam erkaltet, geben Krystalle, deren Form ein Octaëder ist. Es ist nicht untersucht, ob diese Krystalle Wismuth allein, oder Wismuth mit Quecksilber verbunden, sind.

Mit *Kupfer* giebt Wismuth eine blassrothe und spröde Verbindung.

Man bedient sich in den Künsten des Wismuths zu ver-

schiedenen leichtflüssigen Mischungen für Löthungen und Abdrücke, und in der Medicin wendet man das basische salpetersaure und das kohlensaure Wismuthoxyd als kräftige wurmvertreibende und krampfstillende Mittel an.

12. Zinn. (*Stannum.*)

Das Zinn ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; schon in den Büchern Mosis ist seiner erwähnt. Es kommt nicht sehr allgemein vor. In Europa sind die wichtigsten Zinnbergwerke in England, Sachsen und Böhmen; in Asien auf der Halbinsel Malakka und der Insel Banka; in Amerika in Mexico und Chili. Malakka liefert das reinste, und Cornwall in England das meiste Zinn. In Schweden kommt es in so geringer Menge vor, dass man es nur zu Stufen für Mineraliensammlungen aufbewahrt hat.

Das Zinn findet sich nicht gediegen, auch nur selten mit Schwefel verbunden. Das allgemeinste Zinnerz ist das Zinnoxyd (Zinnstein). Es kommt im Urgebirge oder in sekundären Lagern, die aus zerstörtem, zinnführendem Urgebirge bestehen, vor, gewöhnlich in Begleitung von Arsenik, Kupfer, Zink, Eisen, Wolfram, Molybdän etc., deren Gegenwart dann den Zinnschmelzprozess, wie z. B. in Sachsen, verwickelt macht und wodurch ein weniger reines Zinn gewonnen wird. In England findet sich das Zinnoxyd theils auf Gängen im Urgebirge, theils in Lagern im aufgeschwemmten Lande; das auf letztere Art vorkommende Erz bildet, angesammelt unter Lagern von aufgeschwemmtem Land, kleinere und grössere abgerundete Körner, die mit den anderen, sie begleitenden Gesteingeröllen offenbar aus ihrer ursprünglichen Lagerungsstätte vom Wasser weggeführt, durch die Bewegung abgerundet, und dabei zugleich von anderen metallischen Mineralien, die weicher und leichter zerreibbar waren, befreit wurden. In der That kommt solches Zinnerz, (das *Stream-tin* der Engländer) von keinem anderen Erze begleitet, vor, und diess ist der Grund, warum es ein vollkommen reines Zinn liefert. Der Schmelzprozess besteht in einer einfachen Reduction des Erzes mit Holzkohle in eignen, den schwedischen Kupferschmelzöfen ähnlichen, Gebläseöfen, und es werden daraus 65 bis 75 proc. Zinn gewonnen. — Das Zinnerz aus den Gängen dagegen muss durch Pochen

und Waschen von der anhängenden Bergart befreit, und darauf geröstet werden, um Schwefel, Arsenik und einen Theil Antimon zu entfernen, worauf es in Flammöfen mit Steinkohlen reducirt wird. Das Zinn, welches man bei der ersten Schmelzung erhält, wird auf's Neue in einem Flammofen bei gelinder Hitze der sogenannten Saigerung ausgesetzt. Es schmilzt dabei zuerst das reine Zinn und fliesst von einer schwerflüssigeren Verbindung von Zinn mit Kupfer, Arsenik, Eisen und Antimon ab. Dieses ausfliessende Zinn wird in England *common grain-tin* genannt. Das rückständige wird darauf eingeschmolzen und bildet das Blockzinn (*ordinary-tin*). Das sogenannte *grain-tin* wird meistens in England selbst verbraucht, und die unreinen Arten sind die im Handel am gewöhnlichsten. Das Malakka-Zinn wird für eben so gut wie das englische *grain-tin* gehalten, aber das aus Deutschland kommende Zinn ist immer von demselben Gehalt wie das *ordinary-tin* der Engländer. *)

*) Da das im Handel vorkommende Zinn theils in Folge der Gewinnung, theils durch Verfälschung oft mit einer solchen Menge fremder Metalle verunreinigt ist, dass es dadurch für verschiedene Zwecke weniger anwendbar wird, so ist es manchmal nützlich, das reine vom unreinen unterscheiden zu können, um so mehr, da die Stempel oft falsch sind. Vauquelin giebt folgende Merkmale an: Reines Zinn ist silberweiss; zieht es in's Blaue oder Graue, so enthält es Kupfer, Blei, Eisen oder Antimon. Ein Gehalt von Arsenik macht es weisser, aber zugleich härter. Bei der Biegung des reinen Zinns entsteht ein starker, einzelner Laut, da hingegen bei dem unreinen Zinn der Laut schwach ist und sich schnell wiederholt, woran Einmischungen von Blei und Kupfer besonders erkannt werden. Schneidet man ein Stück Zinn zur Hälfte ab und zerbricht es darauf, indem es hin und her gebogen wird, so verlängert sich das reine Zinn im Bruch, die Bruchflächen endigen sich in einer Spitze, haben eine matte, weisse Farbe und ein weiches, mussartiges Ansehen. Blei, Kupfer und Eisen machen das Zinn leichter zerbrechlich und geben ihm einen grauen, körnigen Bruch. Eine der leichteren und sicherern Methoden, ein reines Zinn zu erkennen, ist, es zu schmelzen und zu einer platten Scheibe in eine Form von Stein oder Metall auszugiessen. Ist das Zinn rein, so ist seine Oberfläche polirt und gleichsam amalgamirt; enthielt es aber Kupfer, Blei oder Eisen, so hat die Oberfläche eine matte, weisse Farbe mit noch matteren Flecken, die eine anfangende Krystallisation anzeigen. Um zu erkennen, welche fremde Metalle das Zinn ent-

Das reine Zinn hat eine silberähnliche weisse Farbe und starken Glanz; es ist sehr weich und geschmeidig, und lässt sich zu dünnen Blättern, von $^1/_{1000}$ Zoll Dicke und darunter, ausschlagen, in welcher Form es, unter dem Namen Zinnfolie oder Stanniol, zum Spiegelbeleg angewendet wird. Beim Biegen giebt es einen eignen Laut, was von einem Zerreissen des Zusammenhangs zwischen den kleinsten Theilchen herrührt. Dieser Umstand ist Ursache, dass das Zinn, zu Drath gezogen, spröde ist, und dass ein Drath von $^1/_{15}$ Zoll Durchmesser nicht mehr als 31 Pfund tragen kann. Beim Biegen oder Reiben zeigt es einen eigenthümlichen Geruch, der lange an den Fingern haftet. Das spec. Gewicht des Zinns ist 7,285; nach dem Auswalzen ist es 7,293;*) im Allgemeinen ist es um so leichter, je reiner es ist. Mit verschiedenen anderen, schwereren Metallen zusammengeschmolzen, giebt es Legirungen, die ein grösseres spec. Gewicht haben, als das des schwereren Metalls ist. Nach Creighton's Versuchen schmilzt das Zinn bei $+228^0$; aber es kann alsdann bis zu $225\frac{1}{2}^0$ abkühlen, ehe es zu erstarren anfängt; dann aber steigt die Temperatur plötzlich bis auf 228^0. Rudberg fand genau denselben Schmelzpunkt, wiewohl beim Wismuth seine Resultate von denen Creighton's abweichen. Kupffer fand $+230^0$. Beim langsamen Erkalten krystallisirt das Zinn, aber unregelmässig. Bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt es sich sehr langsam.

Das Atom des Zinns wiegt 735,294 und wird mit Sn ausgedrückt.

Zinnoxyde. Das Zinn verbindet sich leicht mit dem Sauerstoff. Von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst, wiewohl die Auflösung nur langsam geschieht und eine gewisse Concentration der Säure erfordert. Wegen der Verwandt-

hält, löst man es in Chlorwasserstoffsäure auf. Setzt es braune Flocken ab, so enthält es Arsenik. Wenn die Auflösung des Zinns in Königswasser mit Blutlauge einen weissen Niederschlag giebt, so ist das Zinn rein. Ein blauer Niederschlag zeigt Eisen an, ein purpurfarbener Kupfer, und ein veilchenblauer sowohl Eisen als Kupfer. Ein Niederschlag mit schwefelsaurem Natron zeigt Blei an.

*) Herapath behauptet, das Zinn werde durch Hämmern nicht dichter.

schaft seiner Oxyde zu den Alkalien, wird es auch von einer Lösung von kaustischem Alkali aufgelöst, wenn man es damit digerirt. Ferner wird es in gewissem Grade beim Kochen mit den Lösungen gewisser Salze, z. B. saurem schwefelsauren Kali, Alaun und Salmiak, aufgelöst; andere oxydiren es, ohne es merklich aufzulösen, wobei die Flüssigkeit von aufgeschlämmtem Zinnoxyd unklar wird. Salze, deren concentrirte Auflösungen beim längeren Kochen in der Art auf das Zinn wirken, sind besonders die mit Alkali oder alkalischer Erde zur Basis. Ausnahmen davon machen die Auflösungen von Salpeter, phosphorsaurem Natron, Borax, und weinsaurem und essigsaurem Kali. Dieses Verhaltens hat man sich zu erinnern, wenn man bei chemischen Arbeiten zinnerne Kochgefässe gebraucht. — Bei gewöhnlicher Lufttemperatur hält sich das Zinn lange unverändert, aber mit der Zeit wird es matter und bekommt einen Stich in's Gelbliche. Wird es bis zum Schmelzen erhitzt und bei dieser Temperatur erhalten, so überzieht es sich mit einem aschgrauen Häutchen, welches nach der Abkühlung mit Regenbogenfarben spielt, und welches, wenn man sich zu dem Versuch der Zinnfolie bedient hat, grösstentheils aus metallischem Zinn, mit einem äusserst dünnen Häutchen von Zinnoxydul überzogen, besteht. Wenn man Zinn bei unvollkommenem Zutritt der Luft schmilzt, nehmen oft grosse Stücke seiner Oberfläche eine goldgelbe Farbe an, als wären sie vergoldet, was vermuthlich dasselbe oxydulirte Häutchen in seinem äussersten Grade von Dünne ist. Bei einer noch höheren Temperatur brennt sich das graue Zinnoxyd weiss und giebt ein weissgraues Pulver, welches man Zinnasche nennt. In einer sehr hohen Temperatur entzündet sich das Zinn und brennt wie Antimon, wobei ein weisses Zinnoxyd sublimirt wird. Erhitzt man ein wenig Zinn in der Reductionsflamme vor dem Löthrohr auf Kohle, bis es zum Weissglühen kommt, und lässt dann die brennende Kugel schnell auf den Boden oder auf einen Bogen Papier fallen, dessen Kanten aufwärts gebogen sind, so zertheilt es sich in viele kleinere Kugeln, die mit einem sehr weissen Lichte brennen, und mit einer hüpfenden Bewegung einige Augenblicke herumlaufen. Sie hinterlassen dabei auf ihrem Wege schwarze oder braune Spuren, was von wasserfreiem Zinnoxydul her-

rührt, welches von dem brennenden Zinn in seinem Laufe abgesetzt wurde. Das Zinn zersetzt das Wasser bei starker Glühhitze, entwickelt Wasserstoffgas, und wird in Zinnoxydul verwandelt.

Das Zinn hat 3 Oxydationsstufen, das Oxydul, das Sesquioxydul und das Oxyd.

1. Zinnoxydul. Es bildet sich theils bei der Oxydation des Zinns bei niedrigeren Hitzegraden, theils wenn es zu seiner Auflösung in Schwefelsäure auf Kosten des Wassers oxydirt wird. Um ein reines Zinnoxydul zu erhalten, löst man Zinn in concentrirter Chlorwasserstoffsäure zur vollen Sättigung auf, und schlägt die Auflösung mit kohlensaurem Kali nieder. Der erhaltene Niederschlag wird auf's Filtrum genommen, und mit lauwarmem Wasser wohl gewaschen, die Flüssigkeit ausgepresst und die Masse bei einer Wärme getrocknet, die $+80^{0}$ nicht übersteigen darf. Man erhält ein weisses Pulver, welches das Hydrat des Zinnoxyduls ist, und welches nicht die geringste Spur von Kohlensäure zurückhält. Das Pulver wird in eine kleine gläserne Retorte gelegt, die bis zum Halse davon angefüllt sein muss, durch welche man, zur Austreibung der Luft, Wasserstoffgas oder kohlensaures Gas leitet. Man erhitzt das Oxydulhydrat in der Retorte zum Glühen, wobei Wasser in die angelegte Vorlage überdestillirt, und ein schwarzes Pulver in der Retorte zurückbleibt, welches Zinnoxydul ist. Wird dieses Pulver herausgenommen und fein gerieben, so erhält es eine hellere Farbe, aus Grau, Grün und Braun zusammengesetzt. Sein spec. Gewicht ist 6,666. In trockener Luft wird es nicht verändert, aber wenn es in offener Luft von einem glühenden Körper getroffen wird, z. B. dem Funken eines Feuerstahls, so entzündet es sich, brennt mit sehr grosser Intensität unter Ausstossung einer kleinen Menge eines weissen Rauches und verwandelt sich in ein weisses Oxyd. Selbst das Hydrat des Oxyduls kann in der Lichtflamme entzündet werden und fährt darauf fort, wie brennender Feuerschwamm, zu verglimmen, aber mit weniger lebhafter Feuererscheinung, als das wasserfreie Oxydul. Das Zinnoxydul wird ohne Aufbrausen von den Säuren aufgelöst. Das Hydrat löst sich leichter als das geglühte Oxydul auf. Durch Kochen mit Wasser wird ersteres zersetzt und in schwarzes Oxydul-

pulver verwandelt, welches, in der Flüssigkeit gelassen, sich sehr langsam oxydirt und heller wird. Das Zinnoxydul wird von kaustischem Kali und Natron aufgelöst, aber die Auflösung wird mit der Zeit zerlegt, setzt Zinn ab und enthält Zinnoxyd in Verbindung mit dem Alkali.

Im Zinnoxydul sind 100 Th. Zinn mit 13,6 Th. Sauerstoff verbuuden, oder es enthält 88,03 proc. von ersterem und 11,97 proc. von letzterem, Es besteht aus 1 Atom Zinn und 1 At. Sauerstoff, $\dot{S}n$, und sein Atom wiegt 835,294.

Zinnsesquioxydul. Es ist erst neuerlich von Fuchs entdeckt worden. Nach dessen Vorschrift wird es folgendermaassen erhalten: Man löst Zinnchlorür in Wasser auf und versetzt die Lösung mit frisch ausgewaschnem, noch feuchtem Eisenoxydhydrat. Die Lösung nimmt anfangs eine gewisse Menge davon auf, ohne dass sich etwas niederschlägt, da man selten die Chlorwasserstoffsäure bei der Digestion mit Zinn gesättigt bekommt; alsdann aber fällt das Eisenoxydhydrat beim Kochen Zinnsesquioxydul aus, indem sich in der Auflösung Eisenchlorür bildet. Hierbei tauschen die beiden Metalle den elektronegativen Körper, womit sie verbunden waren, aus, das Eisen vereinigt sich mit dem Chlor des Zinnchlorürs, und das Zinn mit dem Sauerstoff des Eisenoxyds. Das abgeschiedene Sesquioxydul ist gelblich, was jedoch grösstentheils von Eisenoxyd herrührt, welches von der Flüssigkeit nicht vollkommen aufgenommen wird. Mehr frei von Eisenoxyd erhält man es, wenn Eisenchlorid mit so viel kaustischem Ammoniak versetzt wird, dass sich der anfänglich gebildete Niederschlag nach einer Weile wieder auflöst, und man nun diese Flüssigkeit zu einer Zinnchlorür-Lösung mischt, die man ebenfalls zuvor mit Ammoniak gesättigt hatte. Letztere Auflösung wendet man im Ueberschuss an, und mischt von der ersteren so viel zu, dass das Gefäss ganz voll wird, worauf man es gut verkorkt und einer Digestion von + 50° bis 60° aussetzt. Die frisch gemischte Flüssigkeit ist tief dunkelbraun; in dem Maasse als sich das Sesquioxydul niederschlägt, wird sie allmälig heller, und zuletzt ist sie nur schwach bläulichgrün gefärbt. Das gebildete Sesquioxydul ist fast weiss, hat jedoch ebenfalls einen Stich in's Gelbe, bemerkbar wenn man es neben einen vollkommen weissen Körper hält. Es hat

eine schleimige Beschaffenheit und wird, fast wie ein thierischer Schleim, allmälig zusammenhängend; es verstopft die Poren des Filtrirpapiers, ist schwer auszuwaschen und bildet nach dem Trocknen gelbe, durchscheinende Körner. Es ist in diesem Zustand ein Hydrat; bei abgehaltener Luft geglüht, bleiben die Körner nach dem Erkalten schwarz zurück. Sie geben ein graubraunes Pulver, ähnlich dem braunen Anflug, welchen brennende Zinnkügelchen auf Papier hinterlassen, was anzudeuten scheint, dass diese Oxydationsstufe, nebst dem Oxydul, auch bei der Verbrennung des Zinns gebildet werde. In offener Luft erhitzt, wird das Sesquioxydul gelb, woraus hervorzugehen scheint, dass es nach dieser Bereitungsart nicht ganz eisenfrei zu erhalten sein möchte. Ob das Hydrat beim Auswaschen und Trocknen sich höher zu oxydiren anfange, ist noch nicht durch Versuche ermittelt. In feuchtem Zustande wird es ziemlich leicht und vollständig von kaustischem Ammoniak aufgelöst, wodurch sich das Sesquioxydul vom Oxydul unterscheidet, welches letztere in Ammoniak unlöslich oder fast unlöslich ist. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure löst das Sesquioxydul nur schwer auf; leichter geschieht es mit einer concentrirten Säure, welche, um gesättigt zu werden, gelinde damit digerirt werden muss. Die Verbindung hat einen rein zusammenziehenden, nicht im Mindesten metallischen Geschmack, und unterscheidet sich von einer Auflösung von Zinnoxydhydrat in Chlorwasserstoffsäure dadurch, dass letztere eine Auflösung von Goldchlorid nicht fällt, wärend die Auflösung des Sesquioxyduls Goldpurpur bildet.

Zufolge seiner Bildungsweise muss das Zinnsesquioxydul dem Eisenoxyd analog zusammengesetzt sein, d. h. es besteht aus 1 Doppelatom Zinn und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\bar{S}}n$, und sein Atomgewicht ist 1770,588. Es enthält 83,057 proc. Zinn und 16,943 proc. Sauerstoff.

3. *Zinnoxyd.* Es kann auf verschiedenen Wegen dargestellt werden; je nach der Art seiner Bildung, besitzt es nicht allein verschiedene äussere, sondern auch verschiedene chemische Eigenschaften, und bietet eines der charakteristischsten Beispiele von isomerischen Modificationen dar. Als Mineral kommt das Zinnoxyd ziemlich rein und fast stets krystallisirt vor; die Grundform der Krystalle ist ein stumpfes

pfes Octaëder mit quadratischer Basis, ihr spec. Gewicht ist 6,92 bis 6,96. In diesem Zustand ist es bräunlich-gelb und durchscheinend, oder dunkelbraun bis schwarz, es enthält kleine Mengen von Eisen- und Manganoxyd, und ist, wenn es nicht vorher mit Alkali geglüht wird, in Säuren unlöslich.

Die Darstellungsarten des Zinnoxyds sind folgende:

a) Man digerirt reines metallisches Zinn mit Salpetersäure, wovon es in ein weisses Oxyd verwandelt wird, welches nicht im geringsten in der Säure auflöslich ist, und welches so lange gewaschen wird, als noch das durchgehende Wasser etwas freie Säure enthält. Dieses Oxyd bildet nach dem Trocknen ein weisses Pulver von 4,933 spec. Gewicht, welches ein angefeuchtetes Lackmuspapier, auf das es gelegt wird, röthet und, wenn es destillirt wird, 11 Procent reines Wasser giebt. Es bleibt hierbei ein dunkles Oxyd zurück, welches nach dem Abkühlen hellgelblich wird, und, nach dem Glühen, auf dem nassen Wege eben so unauflöslich ist, als das natürlich vorkommende. Sein spec. Gewicht ist 6,64.

b) Wenn Zinnfeilspähne oder ein feingeriebenes Zinnamalgam mit dem 3- bis 4fachen Gewicht rothen Quecksilberoxyds gemischt und in einer Retorte destillirt werden, so erhält man Quecksilber in metallischer Form, und es bleibt Zinnoxyd von weisser Farbe in der Retorte zurück, das aber übrigens in Zusammensetzung und Eigenschaften dem vorhergehenden ganz gleich ist. Man erhält es auch, wenn das Gold aus geglühtem Goldpurpur mit Königswasser ausgezogen wird.

c) Wenn rauchendes Zinnchlorid (*Spiritus Libavii*), dessen Bereitung ich unter den Salzen anführen werde, in Wasser aufgelöst und mit kaustischem Alkali gefällt wird, so erhält man eine gelatinöse Masse, die nach dem Trocknen weiss bleibt, wie kleine Stücke Glas aussieht, befeuchtetes Lackmuspapier röthet, und durch Glühen gelb und unauflöslich wird. Sie ist dunkel, so lange sie heiss ist, wird aber während des Abkühlens braun, roth und endlich gelb. Im geglühten Zustande ist sie auf dem nassen Wege unauflöslich.

Das mit Hülfe von Salpetersäure bereitete Zinnoxyd besitzt Eigenschaften, die man bei dem aus dem Zinnchlorid

durch ein Alkali, z. B. Ammoniak, gefällten nicht findet. Es war das erste constatirte Beispiel von Isomerie, welches beobachtet worden ist, wiewohl anfangs natürlicherweise dieser Umstand Anlass geben musste, diese beiden Modificationen für verschieden zusammengesetzt zu halten. Bei Versuchen, die ich im J. 1811 hierüber anstellte, hielt ich das Zinnoxyd, welches aus der Auflösung des überdestillirten Zinnchlorids durch Alkalien gefällt wird, für das damals noch unbekannte Zinnsesquioxydul, denn gleiche Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften galten zu jener Zeit in der Chemie als Axiom. Gay-Lussac zeigte jedoch, dass dieses Oxyd mehr Sauerstoff enthalten musste, als ich darin angenommen hatte, und bei erneuerten Versuchen fand ich in beiden Zinnoxyden denselben Sauerstoffgehalt. Diese Thatsache, dass gleich zusammengesetzte Körper ungleiche Eigenschaften haben können, musste nun als eine interessante Ausnahme angesehen werden, bis später allmälig die Anzahl solcher Fälle durch die Erfahrung vermehrt wurde und sich ein allgemeineres Resultat daraus abnehmen liess. In dem Folgenden werden wir das mit Hülfe der Salpetersäure gebildete Zinnoxyd die [a]Modification, und das andere die [b]Modification nennen.

[a]Modification.	[b]Modification.
Wird nicht von *Salpetersäure* aufgelöst, selbst nicht nach vorhergegangner Behandlung mit Ammoniak.	Wird in noch feuchtem Zustande in dem Grade in *Salpetersäure* aufgelöst, dass die Flüssigkeit einen zusammenziehenden Geschmack erhält. Sie setzt nach und nach Zinnoxyd in gelatinösen Klumpen ab und coagulirt sich, wenn sie zu + 50° erwärmt wird. Setzt man salpetersaures Ammoniak zu, so bleibt die Flüssigkeit klar in dem gewöhnlichen Wärmegrad der Luft. Behandelt man das durch Erhitzen niedergeschlagene Oxyd zuerst mit Ammoniak und dann mit Salpetersäure, so wird es wieder aufgelöst.

[a]Modification.

Wird nicht in *Schwefelsäure* aufgelöst, auch wenn sie concentrirt ist. Aber das Unaufgelöste hat Schwefelsäure aufgenommen, ist aufgeschwollen und gelblich. Wasser zieht wieder die Säure aus.

Wird beinahe gar nicht von *Chlorwasserstoffsäure* aufgelöst, aber verbindet sich damit zu einem in der überschüssigen Chlorwasserstoffsäure unauflöslichen Salze. Wenn die Säure abgegossen, und das Unaufgelöste mit ein wenig Wasser gewaschen wird, so löst es sich nachher in zugegossenem, reinem Wasser auf; aber es wird wieder niedergeschlagen, wenn man es mit Chlorwasserstoffsäure versetzt. Es löst sich wieder in Wasser auf, wenn die freie Säure abgegossen wird. Erhitzt man die Auflösung in Wasser zum Kochen, so schlägt sich das Oxyd nieder, und wenn die Auflösung concentrirt war, so gerinnt sie wie Eiweiss.

[b]Modification.

Löst sich in *Schwefelsäure* auf, auch wenn sie verdünnt ist. Die Auflösung wird durch Kochen nicht niedergeschlagen.

Wird in *Chlorwasserstoffsäure* leicht aufgelöst und schlägt sich von einem Ueberschuss an Säure nicht nieder. Die Auflösung bleibt beim Kochen klar. Ebenso verhält es sich, wenn das Oxyd erst in Salpetersäure aufgelöst gewesen, durch Wärme daraus abgeschieden und darauf in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst war. Das rauchende Zinnchlorid lässt sich in allen Proportionen mit Chlorwasserstoffsäure mischen, ohne niedergeschlagen zu werden, und wenn ein geringer Ueberschuss von Säure zu seiner Mischung mit Wasser gesetzt wird, bleibt es beim Kochen klar und unverändert.

Das Zinnoxyd in diesen verschiedenen Zuständen lässt sich sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien auflösen, und wenn es von Säuren wieder niedergeschlagen wird, so behält es dieselben Eigenschaften wie vor der Auflösung in Alkali; es kann also auf diese Art von der Verbindung mit Säuren zu der mit Alkali gebracht und wieder zurückgebracht werden, ohne die anfangs in Folge der Bereitungsart erhaltenen Eigenschaften zu verändern. Gleichwohl lassen sich beide Modificationen eine in die andere ver-

wandeln. Das [a]Oxyd z. B. wird in [b]Oxyd verwandelt, wenn es noch feucht mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure übergossen und, nach Abgiessung der Flüssigkeit, bei gelinder Hitze zur Trockne destillirt wird. Was übergeht, ist in der [b]Modification; das zurückbleibende ist zwar noch [a]Oxyd, wird es aber mit einer neuen Menge concentrirter Säure übergossen und wiederum destillirt, so erhält man noch mehr von [b]. Wird dagegen die Chlorverbindung von [b] mit Salpetersäure vermischt und gekocht, so geht der grösste Theil davon in [a]Oxyd über.

Das Zinnoxyd verhält sich zu den Salzbasen wie eine sehr schwache Säure, und obgleich ich in diesen Verbindungen keinen Unterschied, nach den zwei erwähnten verschiedenen Zuständen des Oxyds, kenne, kann jedoch die Modification, worin das Oxyd in diesen Salzen sich befindet, leicht durch Zusatz von Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure entdeckt werden, die im ersten Falle sowohl die Basis als das Zinnoxyd auflöst, aber im zweiten die Basis auflöst und das Zinnoxyd hinterlässt. Wenn das mit Salpetersäure behandelte Zinnoxyd, nach völligem Auswaschen, mit einer Lauge von kaustischem *Kali* übergossen und eine Weile digerirt wird, so löst sich viel Zinnoxyd auf, und wenn die Auflösung zur Syrupsconsistenz abgedampft wird, setzt sie kleine, körnige, weisse Krystalle ab, deren quantitative Zusammensetzung noch nicht bestimmt ist. In der Auflösung von Zinnoxyd in kaustischem Kali bewirkt Alkohol einen weissen Niederschlag; dieser ist saures zinnsaures Kali.

Wird Kali mit viel Wasser verdünnt und mit dem Hydrat des Oxyds, so lange als sich noch etwas auflöst, gekocht, so erhält man eine Flüssigkeit, die, wenn sie sich geklärt hat, im Durchsehen dunkelgelb und bei Reflection bläulichweiss und opalisirend ist. 1 Th. Kali kann darin 16 Th. Zinnoxyd aufnehmen. Dampft man diese Auflösung ab, so bildet sie eine Gallerte, die zu einer dunkelgelben, in Wasser wieder auflöslichen Masse langsam eintrocknet. Wird diese Masse bis zum Glühen erhitzt, so scheidet sich das Zinnoxyd grösstentheils vom Kali ab, wird gelb, unauflöslich, und Wasser zieht Kali mit einer geringen Quantität Oxyd aus. Man muss das Oxyd jetzt mit einer grösseren Menge

Kali glühen, um es auf dem nassen Wege wieder auflöslich zu machen. Kohlensaures Kali löst das Hydrat des Zinnoxyds auf, aber so, dass wenn das Hydrat damit übergossen wird, sich das Oxyd mit Kali verbindet, ohne dass die Verbindung von der alkalischen Flüssigkeit aufgenommen wird. Giesst man diese ab, wäscht das Oxyd mit ein wenig reinem Wasser und übergiesst es darauf mit einer grösseren Menge reinem Wasser, so wird es zur emulsionsähnlichen Flüssigkeit aufgelöst, welche durch Zusatz von kohlensaurem Kali wieder niedergeschlagen wird. Dieser Umstand bewirkt, dass Zinnoxyd, welches mit kohlensaurem Alkali aus seinen Verbindungen niedergeschlagen ist, gewöhnlich während des Waschens, wenn reines Wasser zukommt, milchig durch das Filtrum geht, so wie wir gesehen haben, dass es mit der Titansäure der Fall ist. Bei analytischen Untersuchungen macht dieses viele Schwierigkeit. Ich habe dann das Zinnoxyd mit basischem bernsteinsauren Ammoniak niedergeschlagen, wobei es völlig unauflöslich wird. Diese Wirkung der kohlensauren Alkalien beruht darauf, dass das Zinnoxyd eine geringe Menge der ersteren in zweifach kohlensaures Salz verwandelt, und eine in der Form von Emulsion im Wasser auflösliche Verbindung bildet. — Das Zinnoxyd verhält sich gegen *Natron* auf dieselbe Weise, wie es sich gegen Kali verhält.

Sein Verhalten zum *Ammoniak* ist beinahe dasselbe. Wenn eine Auflösung von zinnsaurem Kali mit Salmiak gemischt wird, so entsteht ein in reinem Wasser auflöslicher Niederschlag, der zinnsaures Ammoniak ist. Diese Auflösung wird von zugegossenem kaustischen Ammoniak wieder niedergeschlagen. Wird eine Auflösung von zinnsaurem Ammoniak in offener Luft sich selbst überlassen, so wird sie nach einigen Tagen dickflüssig wie Gummiwasser, bleibt aber klar. Im Allgemeinen werden alle gesättigten Auflösungen von Zinnoxyd in Alkali, nachdem sie eine Zeit lang aufbewahrt worden sind, gallertartig und halb steif. Versucht man dann sie zu filtriren, so geht das Zinnoxyd wie eine Emulsion durch das Filtrum, und die Flüssigkeit fängt nach einigen Tagen wieder an zu gelatiniren.

Aus einer Auflösung von zinnsaurem Kali schlagen *Baryt-*, *Strontian-* und *Kalkwasser* weisse Verbindungen von zinn-

sauren Erden nieder, die von Säuren ohne Aufbrausen aufgelöst oder zerlegt werden. Zinnsaures Alkali, mit Auflösungen von Erden und Metalloxyden gemischt, schlägt zinnsaure unauflösliche Salze, in demselben Sättigungszustande wie derjenige des alkalischen Salzes, nieder, welche bisher wenig untersucht worden sind, aber die oft bei der Analyse zinnhaltiger Stoffe gebildet werden und die Untersuchung erschweren.

Die zinnsauren Salze zeichnen sich alle dadurch aus, dass sie beim Glühen so zersetzt werden, dass der grössere Theil des Zinnoxyds in jene Art von chemischer Indifferenz übergeht und die Base verlässt, die nur eine geringe Menge Zinnoxyd behält. Hat die Base Gelegenheit, Kohlensäure aufzunehmen, so verlässt sie das Zinnoxyd gänzlich.

Im Zinnoxyd sind 100 Th. Metall mit 27,2 Th. Sauerstoff verbunden; oder es enthält 78,62 proc. Metall und 21,38 Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Zinn und 2 At. Sauerstoff, $\ddot{Sn}$, und sein Atom wiegt 935,294. Seine Sättigungscapacität als Säure hat noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden können. In dem Niederschlage, welcher von Barytwasser aus zinnsaurem Kali erhalten wird, enthält das Zinnoxyd 8 Mal so viel Sauerstoff als die Baryterde, wonach sie also 2,672 sein würde. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass es in mehr gesättigten Verbindungen doppelt so gross ist oder 5,345.

Das Zinnoxyd hat mancherlei technische Anwendung; es wird gebraucht zum Poliren von harten Gegenständen, namentlich Glas und harten Steinen, und ferner zur Darstellung von weissem Email verschiedener Art, namentlich für die Glasur auf Fayence. Für diese Zwecke wird es durch Calciniren des Zinnes bereitet, und nachher gemahlen und geschlämmt.

Schwefelzinn. Das Zinn verbindet sich in 3 Verhältnissen mit Schwefel. *1. Zinnsulfuret.* Es bildet sich leicht durch Zusammenschmelzen beider Körper, wiewohl dazu eine Temperatur erfordert wird, die den grössten Theil des Schwefels verjagt, weshalb eine völlig gesättigte Verbindung nicht ohne Umwege gewonnen werden kann. Im Augenblick der Verbindung wird die Masse glühend. Das Zinnsulfuret wird in reinem Zinn aufgelöst, und, wie es scheint, in allen Ver-

hältnissen. Um eine neutrale Verbindung zu gewinnen, muss man das nach der ersten Zusammenschmelzung erhaltene Schwefelzinn pulverisiren, nochmals mit einem gleichen Gewicht Schwefel mischen, und in einem Destillationsapparate bis zum glühenden Fluss erhitzen. Man erhält dann eine geflossene, metallische, blaugraue und strahlig krystallisirte Masse, die Zinnsulfuret ist. Es wird ohne Rückstand in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und das sich dabei entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird von kaustischem Kali vollkommen absorbirt. Auf dem nassen Wege erhält man diese Verbindung, wenn Zinnoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen werden. Es ist eine Schwefelbase. Es besteht aus 1 Atom Zinn und 1 At. Schwefel, $\overset{\prime}{Sn}$, sein Atom wiegt 936,459, und es enthält 21,48 proc. Schwefel und 78,52 Zinn.

2. *Zinnsesquisulfuret.* Es wird erhalten, wenn das vorhergehende, zu feinem Pulver gerieben, mit ⅓ seines Gewichts gepulvertem Schwefel gemischt und destillirt wird, bis dass bei dunkeler Rothglühhitze kein Schwefel mehr überdestillirt. Es bleibt eine dunkelgraugelbe, metallisch-glänzende Masse in der Retorte zurück, die, mit einem harten Körper gerieben, einen glänzenden Strich giebt. Es kann durch erneuerte Umschmelzung mit mehr Schwefel nicht auf eine höhere Schwefelungsstufe gebracht werden. Das Sulfuret gewinnt bei dieser Operation 10½ Procent an Gewicht; das Metall nimmt also darin noch ½ Mal so viel Schwefel auf, und das Sesquisulfuret besteht aus 70 proc. Zinn und 30 proc. Schwefel, oder aus 1 Doppelatom Zinn und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{Sn}$, und sein Atom wiegt 2074,083. Bei Digestion mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure giebt es Schwefelwasserstoff und erhält eine höhere gelbe Farbe, wobei ¼ des Zinns aufgelöst wird, und die übrigen ¾ im Maximum geschwefelt zurückbleiben. Im strengen Feuer wird es zu Sulfuret reducirt und giebt ⅓ seines Schwefels ab.

3. *Zinnbisulfuret* oder *Zinnsulfid.* Es kann auf nassem und auf trocknem Wege gebildet werden. Auf dem nassen Wege wird es erhalten, wenn das Sesquisulfuret, wie so eben erwähnt wurde, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, oder wenn Zinnoxydhydrat in Kalium-Sulfhydrat oder Schwefelammonium aufgelöst und daraus mit Chlorwasserstoffsäure

niedergeschlagen, oder wenn Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoffgas gefällt wird. Der Niederschlag ist schmutziggelb, voluminös, und, wenn die Flüssigkeit nicht viel freie Säure enthält, schwer auszuwaschen. Nach dem Trocknen bildet es harte, dunkelgelbe, im Bruch glasige Stücke, die viel Wasser zurückhalten. Bei der Destillation decrepitiren sie, und geben auf einmal ihren Ueberschuss von Schwefel und ihr Wasser ab, und verwandeln sich, wenn die Hitze nicht bis zu starkem Glühen geht, zu Sesquisulfuret.

Das auf dem trocknen Wege bereitete Zinnsulfid wird Musivgold, *Aurum Musivum* oder *Mosaicum* genannt. Das Musivgold ist ein Gegenstand der Aufmerksamkeit der Alchemisten gewesen, die sich viel damit beschäftigt haben. Unter den vielen Vorschriften zu seiner Bereitung ist die gewöhnlichere folgende: 12 Th. reines Zinn werden mit 6 Th. Quecksilber amalgamirt, und in einem gläsernen Mörser mit 7 Th. Schwefelblumen und 6 Th. Salmiak zusammen gerieben, worauf die Masse in einen gläsernen Kolben gelegt wird, welcher im Sandbade langsam erhitzt wird, bis keine weisse, nach Schwefelwasserstoffgas riechende Dämpfe sich mehr zeigen. Darauf wird die Hitze bis zum dunklen Rothglühen verstärkt, wobei Zinnober und Zinnchlorür sich sublimiren. Das Musivgold bleibt am Boden, in Form einer goldglänzenden, schuppigen Masse zurück. Das Quecksilber dient bei dieser Operation dazu, das Zinn leichtflüssiger zu machen und seine Verbindung mit dem Schwefel zu befördern; und die Anwesenheit des Salmiaks verhindert die hohe Temperatur, welche durch die Schwefelung entsteht, und die das Zinn sogleich zu Sulfuret reduciren würde, was jetzt durch Anwesenheit dieses flüchtigen Stoffes zwischen den kleinsten Theilen des Metalls und des Schwefels verhindert wird. Der Salmiak scheint dadurch zu dieser Präparation ganz unentbehrlich zu sein. Daher erhält man auch Musivgold aus dem Zinnsulfuret, wenn es mit Schwefel und Salmiak gemischt und erhitzt wird. Man erhält es ebenfalls aus Zinnoxyd, wenn man es mit Schwefel und Salmiak erhitzt, wobei schwefligsaures Gas sich entwickelt. Ohne Salmiak erhält man nur Sesquisulfuret.

Das Musivgold ist, wenn seine Darstellung völlig gelang, goldgelb und bildet halb durchsichtige, glänzende Schuppen,

die sich weich und talkartig anfühlen und sich mit Leichtigkeit über die Haut ausstreichen lassen. Von anderen Säuren als Königswasser wird es nicht aufgelöst. Es hat nur in geringem Grade die Eigenschaft einer Schwefelbase, dagegen aber ist es ein starkes Sulfid. Von Kalihydrat wird es aufgelöst, und die Auflösung enthält ein Gemenge von zinnsaurem Kali mit Kalium-Sulfostannat (Zinnsulfid-Schwefelkalium). Beim Kochen mit kohlensaurem Kali treibt es die Kohlensäure aus, und es bilden sich dieselben Salze. Von den starken Schwefelbasen wird es ruhig aufgelöst; die Sulfhydrate dagegen werden davon zersetzt, indem sich der Schwefelwasserstoff entwickelt. Die Auflösungen sind nur wenig gefärbt, sie sind nur schwach gelblich. Digerirt man sie mit einem Ueberschuss von fein gepulvertem, auf nassem Wege bereitetem Zinnsulfid, so nimmt das Kalium Schwefel daraus auf, und es scheidet sich Zinn ab, indem sich leberbraunes Zinnsesquisulfuret bildet. Wird dieses darauf mit kaustischem Kali übergossen, so wird es schwarz, es löst sich Zinnsulfid auf, und es bleibt Zinnsulfuret zurück. Musivgold kann die Rothglühhitze nicht vertragen, ohne zersetzt zu werden. Setzt man es einer sehr langsam erhöheten Temperatur aus und bricht die Operation ab, ehe alles zersetzt ist, so erhält man am Boden Sulfuret, in Form einer dunkeln, bleigrauen, blasigen Masse. Ueber dieser liegt eine ¼ bis ½ Linie dicke Lage von Sesquisulfuret, und die oberste Schicht wird von unzersetztem Musivgolde gebildet. Der geringe Durchmesser der mittelsten Lage zeigt an, dass diese eine unbedeutend höhere Temperatur als das Musivgold vertragen kann. Es sublimirt sich Schwefel, und wenn das Musivgold, wie es bisweilen geschieht, nicht recht rein gewesen ist, so erhält man zugleich ein wenig Zinnober.

Im Zinnsulfid nimmt das Metall doppelt so viel Schwefel als im Zinnsulfuret auf, oder es besteht aus 1 Atom Zinn und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{Sn}$, und sein Atom wiegt 2074,083. Es enthält 64,63 proc. Zinn und 35,37 proc. Schwefel.

Man gebraucht das Musivgold zum Bronziren von Gypsfiguren, zum Vergolden von Papier, Holz etc.; zuweilen werden auch die Reibzeuge der Elektrisirmaschinen damit belegt.

Phosphorzinn. Mit Phosphor lässt sich das Zinn, auf die gewöhnliche Weise, leicht vereinigen. Die Verbindung

ist silberweiss, weich und hämmerbar. Nach dem Schmelzen krystallisirt sie beim Erkalten; sie hat ein blättriges Gefüge. Feilspähne davon, auf glühende Kohlen geworfen, entzünden sich, indem der Phosphor mit Flamme verbrennt. Dieses Phosphorzinn enthält, nach Pelletier, 15 proc. Phosphor. Eine andere Verbindung erhält man, nach H. Rose, auf nassem Wege, wenn wasserfreies Zinnchlorid mit Phosphorwasserstoffgas gesättigt, und diese Verbindung alsdann mit Wasser übergossen wird. Dabei lösen sich Chlorwasserstoffsäure und Zinnchlorür auf, und es scheidet sich Phosphorzinn als ein gelbes Pulver ab, welches sich nur schwer von der Flüssigkeit abfiltriren lässt. Das Zinn hält den Phosphor mit nur so schwacher Verwandtschaft gebunden, dass wenn die Verbindung gelinde in Wasserstoffgas erhitzt wird, der Phosphor abdestillirt und geschmolzenes Zinn zurückbleibt. Dieses Phosphorzinn besteht aus 55,5 proc. Zinn und 44,5 proc. Phosphor, entsprechend 1 Atom Zinn und 3 At. Phosphor, $Sn\,P^3$.

Ob sich das Zinn mit *Kohlenstoff* und mit *Wasserstoff* verbinden könne, ist noch unbekannt. Der Metallgehalt, der in dem Wasserstoffgas gefunden wurde, das bei der Auflösung von Zinn in Chlorwasserstoffsäure entbunden wird, bestand immer in Arsenik.

Zinnlegirungen. Die meisten geschmeidigen Metalle werden durch Zusatz von Zinn spröde und weniger geschmeidig; man nannte deswegen vormals das Zinn *Diabolus metallorum.*

Das Zinn verbindet sich leicht mit *Kalium* und *Natrium.* Die erhaltenen Verbindungen sind weniger leichtflüssig als Zinn, und die Kaliumverbindung entzündet sich leicht in der Luft, wenn sie mehr als $1/5$ Kalium enthält. Durch Glühen von granulirtem Zinn mit saurem weinsauren Kali oder Natron nimmt das Zinn eine kleine Menge dieser Metalle auf.

Selen und Zinn schmelzen mit Feuererscheinung leicht zusammen. Das Zinn bildet damit eine angeschwollene Masse von grauer Farbe und starkem, metallischem Glanz, besonders an den Stellen, die an dem Glasgefässe gelegen hatten, oder welche mit dem Polirstahl gerieben worden sind. Beim Rösten wird es leicht zersetzt; es verdampft Selen, und

Zinnoxyd bleibt zurück. Man erhält Zinnbiseleniet, wenn Zinnchlorid mit Selenwasserstoff gefällt wird.

Mit *Tellur* schmilzt das Zinn leicht zusammen; die Verbindung ist nicht näher untersucht.

Arsenik und Zinn geben eine Metallmasse, die weisser, härter und klingender als reines Zinn ist. Ein Gemische von 15 Th. Zinn und 1 Th. Arsenik krystallisirt in breiten Blättern wie Wismuth. Es ist schwerflüssiger als Zinn, und wird durch Schmelzen in offener Luft zersetzt, wobei Arsenik verflüchtigt wird. Die Verbindung wird mit Entwickelung von Arsenikwasserstoffgas in concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

Die Verbindung des Zinns mit *Molybdän* ist ein unschmelzbares Pulver. Mit *Wolfram* giebt es eine hellbraune, poröse und etwas streckbare Mischung.

Zinn mit *Antimon* giebt ein weisses, hartes und klingendes Gemische. Man soll es zu den Platten, worauf Noten gravirt werden, gebrauchen. Das Pewter der Engländer (das Zinn, welches zu Trinkgefässen verarbeitet wird) enthält $^1/_{12}$ seines Gewichts Antimon. Das schönste Pewter soll bestehen aus: 100 Th. Zinn, 8 Th. Antimon, 1 Th. Wismuth und 4 Th. Kupfer. Ist es frei von Blei, so behält es sehr gut seinen Glanz. Das Blei vermindert bedeutend die Geschmeidigkeit des Pewters. 1 Th. Antimon mit 3 Th. Zinn kann geschmiedet werden, bekommt aber Risse an den Kanten. Wenn dem Zinn Antimon beigemischt ist, das bei der Auflösung in Salpetersäure mit dem Zinn unaufgelöst zurückbleibt, so kann man die Anwesenheit und Quantität desselben nach der Methode von Chaudet sehr gut bestimmen, indem man das Zinn mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt; da aber 1 Th. Antimon 3 Th. Zinn gegen die Einwirkung der Säure schützt, so darf die Legirung höchstens $^1/_{20}$ Antimon halten; sie wird also zuerst mit so viel reinem Zinn zusammengeschmolzen, dass sie nur diese Proportion oder weniger enthält. Das Zinn wird dann in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und lässt das Antimon, in Form eines schwarzen, metallischen Pulvers, zurück. Gay-Lussac hat eine andere Scheidungsmethode angegeben; er löst die abgewogene Legirung in Chlorwasserstoffsäure, die mit ein wenig Salpetersäure versetzt ist, und schlägt aus dieser Auf-

lösung das Antimon mit metallischem Zinn nieder. Der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Die Verbindungen des Zinns mit den edlen Metallen sind schon beschrieben worden. 1 Th. *Iridium* giebt mit 4 Th. Zinn eine geschmeidige Legirung, die aber viel härter als Zinn ist. Die Vereinigung geht erst bei starker Weissglühhitze vor sich.

Mit *Quecksilber* bildet das Zinn ein Amalgam. 3 Th. Quecksilber und 1 Th. Zinn geben cubische Krystalle. Man bedient sich des Zinnamalgams zur Belegung der Spiegel. Diess geschieht folgendermaassen: Man reinigt die Oberfläche des Glases auf's genaueste, und reibt sie mit ein wenig Zinnamalgam und einem ledernen Lappen, um allen Staub fortzunehmen. Alsdann wird Zinnfolie oder Stanniol auf einer ebenen Tafel von Stein ausgebreitet und mit Quecksilber amalgamirt, worauf das Glas leicht darüber geschoben wird, um die angelaufene Oberfläche des Zinnamalgams wegzuschieben, wobei man auf's sorgfältigste verhütet, dass keine Blasen entstehen. Das Glas wird alsdann mit Gewichten beschwert, und nachdem das meiste Quecksilber ausgepresst ist, in schiefer Richtung gestellt, um das überschüssige Quecksilber abfliessen zu lassen. Es vergehen mehrere Wochen, ehe das Amalgam vollkommen hart wird. — Gläserne Kugeln werden inwendig mit einem mehr zusammengesetzten Amalgam belegt, welches aus 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei und 2 Th. Wismuth mit 10 Th. Quecksilber bereitet wird. Dieses hat die Eigenschaft, wenn man es in einem gläsernen Gefässe umherlaufen lässt, einen Schwanz zu bilden, welcher am Glase haftet und es gleichsam versilbert. Wird es eingegossen und auf allen Theilen des gereinigten, trocknen Glases umhergeführt, so bleibt es fest sitzen und macht die gläserne Kugel spiegelnd. Nach einiger Zeit wird die Belegung hart.

Die Legirung von Zinn mit *Wismuth* ist leichtflüssiger als jedes der Metalle für sich. Nach Rudberg's Beobachtung schmilzt die leichtschmelzbarste Verbindung beider bei + 143°. Sie besteht aus 45,33 Zinn und 54,67 Wismuth, was 1 Atom von jedem ausmacht, Bi Sn. Mischt man dieselbe in anderen Verhältnissen, so erstarrt zwar das Gemische zuletzt stets bei derselben Temperatur, nämlich bei + 143°,

aber in der Art, dass sich in der geschmolzenen Masse zuerst eine andere Verbindung in fester Form absetzt, so dass zuletzt das Verhältniss Bi Sn wieder hergestellt wird. Dass sich diess so verhalte, findet man beim Einsenken eines Thermometers; so lange die Abkühlung ohne Erstarrung dauert, sinkt es regelmässig, aber so bald ein Theil der Verbindung sich in fester Form abzuscheiden anfängt, bleibt es so lange auf demselben Punkt stillstehend, als die Abscheidung dauert, worauf es wieder eben so regelmässig wie vorher zu sinken fortfährt. Diese beiden Punkte kann man durch die Benennungen Ausscheidungspunkt und Erstarrungspunkt unterscheiden, die letztere für denjenigen, wobei die ganze Masse fest wird. Die Verbindung Bi Sn hat keinen Ausscheidungspunkt, sondern bloss einen Erstarrungspunkt. Werden dagegen die Metalle in dem Verhältniss mit einander gemischt, dass die Menge des Wismuthes 0,31 ausmacht, so bekommt das Gemische einen Ausscheidungspunkt bei $+192^{\circ}$; beträgt sie 0,475, so fällt dieser Punkt bei $+153^{\circ}$; beträgt sie 0,644, so fällt er bei $+152^{\circ}$; von 0,73 bei $+177^{\circ}$, und zuletzt von 0,783 wieder bei $+192^{\circ}$. — Die Legirung beider Metalle ist hart und spröde. Chlorwasserstoffsäure löst daraus das Zinn auf und lässt das oxydirte Wismuth in Form eines weissen Pulvers zurück; aber es löst sich, nach Chaudet, etwas Wismuth zugleich in der Säure auf, wenn die Quantität des dabei befindlichen Wismuths $^1/_{40}$ des Gewichts der Metallmischung übersteigt, in welchem Falle das Wismuth durch Zinn niedergeschlagen und seiner Menge nach bestimmt werden kann. Ein geringer Gehalt von Wismuth vermehrt den Glanz, die Härte und den Klang des Zinns.

Kupfer und Zinn bilden die Metallgemische, welche man Bronze, Kanonen- und Glocken-Metall nennt. Ein kleiner Zusatz von Zinn zum Kupfer giebt der Mischung eine gelbliche Farbe und mehr Härte, wobei das Kupfer seinen festen Zusammenhang behält. Es wurde von den Alten zu Schwertern und Waffen benutzt, ehe der Stahl bekannt war. Jetzt bedient man sich einer solchen Mischung von 10 Th. Kupfer und 1 Th. Zinn zu Kanonen. Wird diese Metallmischung einem langsamen Erkalten überlassen, so scheidet sich das Zinn vom Kupfer ab. Wenn man daher den verlornen Kopf nach dem Giessen der Kanonen abbricht, so

zeigt die Bruchfläche ein mechanisches Gemenge von Zinn mit Kupfer, und wenn die Masse zum Schmelzpunkt des Zinns erhitzt wird, so fliesst das Zinn aus und lässt eine poröse Masse von weniger zinnhaltigem Kupfer zurück. Im gewöhnlichen Leben nennt man dieses Metallgemisch Metall. Mit mehr Zinn, wie 20 bis 25 proc., wird die Masse elastisch, klingend und spröde, sie wird zu Glocken angewandt. Langsam erkaltet wird sie hart. Glühend in Wasser gelöscht, wird sie weich und kann gedrehet und in einer dem Glühen nahe kommenden Hitze geschmiedet werden. Ein noch grösserer Zusatz von Zinn giebt eine weisse, silberähnliche Metallmischung, welche Politur annimmt und zu Metallspiegeln gebraucht wird. Ein kleiner Zusatz von Arsenik verbessert das Spiegelmetall, welches gewöhnlich aus 3 Th. Kupfer mit 1 Th. Zinn und etwas Arsenik, oder aus 2 Th. Kupfer, 1 Th. Zinn und $^1/_{16}$ Arsenik besteht. Little schreibt 32 Th. Kupfer, 4 Th. Messing (Stecknadeldrath), $16^1/_2$ Th. Zinn und $1^1/_4$ Arsenik vor. Die zusammengeschmolzene Mischung wird granulirt, und dann noch einmal umgeschmolzen. Obgleich Zinn das Kupfer aus seinen Auflösungen in Säuren niederschlägt, so kann das Zinn doch auf Kupfer gefällt, und das Kupfer mit Zinn überzogen werden, wie das Verzinnen der Stecknadeln beweist. Man löst Zinn in einer Mischung von 1 Th. saurem weinsteinsauren Kali, 2 Th. Alaun und 2 Th. Kochsalz mit einer gewissen Menge Wassers auf, und legt die Stecknadeln hinein. Man mag nun die Nadeln noch so lange darin liegen lassen, so werden sie nicht verzinnt, aber wirft man ein kleines Stück Zinn hinein, so vollendet sich diese Operation mit allen Nadeln, die mit einander in Berührung liegen. Wird keine Nadel vom Zinn berührt, so entsteht keine Verzinnung. Man sieht leicht ein, dass dieses eine elektrochemische Erscheinung ist, welche durch die Berührung des Zinns mit dem Kupfer entsteht. Mit Alaun ohne Weinstein gelingt die Verzinnung ebenfalls, aber sie wird matt wie weissgekochtes Silber. Man kann folgenderweise auf nassem Wege kleine Gegenstände von Eisen, Kupfer oder Messing verzinnen: Man vermischt Alaun, Weinstein und Kochsalz in dem eben angeführten Verhältnisse und setzt dann etwas schwefelsaures Zinnoxydul oder etwas Zinnchlorür zu. Dann bringt

man einen Streifen Zink in Berührung mit dem zu verzinnenden Gegenstande und legt beide in die Flüssigkeit. Nach einigen Augenblicken ist er verzinnt, vorzüglich, wenn die Flüssigkeit erwärmt war. Ist die Oberfläche matt, so erhält sie Glanz, wenn sie, nach Behandlung mit Wasser, welches ein wenig freies Alkali oder auch Kalkwasser enthält, und darauf Abspülung mit reinem Wasser, mit Leinen gerieben wird. Dieser Ueberzug schützt vor dem oxydirenden Einflusse der Luft.

Die Anwendbarkeit des Zinns zu mancherlei Hausgeräthen ist allgemein bekannt. (Siehe hierüber die Legirungen des Bleies mit Zinn.) Seine geringe Auflöslichkeit in schwachen Säuren macht es zu Schaalen und Tellern anwendbar, und in den Apotheken bedient man sich dieses Metalls zu Kochgefässen und zu Kühlgeräthschaften bei Destillationen. In metallischer Form, in Pulver verwandelt, bedient man sich desselben in der Arzeneikunde als wurmvertreibenden Mittels, und seine Verbindungen mit Chlor sind in der Färberei sehr wichtig.

13. Blei. *(Plumbum.)*

Gleich dem Zinn und Kupfer ist das Blei eines der längst bekannten Metalle; schon in den Büchern Mosis wird seiner erwähnt. In der Natur kommt es am meisten mit Schwefel verbunden vor, als Bleiglanz, bisweilen als Oxyd, und nicht selten mit Säuren zu Salzen verbunden.

Das Blei wird im Grossen meistens bei der Ausscheidung des Silbers aus silberhaltigem Bleiglanz erhalten. An einigen Stellen in England wird Blei aus nicht silberhaltigem Bleiglanz geschmolzen, und dieses Blei ist gewöhnlich das reinste. Die Operation hierzu ist ganz einfach. In einen Flammofen mit niedrigem Gewölbe legt man den durch Waschen gereinigten Bleiglanz und erhitzt ihn bis zum Glühen. Es verbrennt dabei der Schwefel und ein Theil des Bleies, während der Sauerstoff nicht hinreicht, einen andern Theil Blei zu oxydiren, welches in der halbgeschmolzenen Masse untersinkt. Man giebt eine mässige Hitze, bis der grösste Theil des Schwefels verbrannt ist, worauf man die Hitze wieder vermehrt, damit die Masse schmelzen und das reducirte Blei heruntersinken kann. Nun wirft man einige Schau-

feln kaustischen Kalk auf die Oberfläche der geschmolzenen Schlackenmasse, wovon sie gesteht, so dass sie weggeschafft, und das entblösste Blei abgelassen werden kann. Die Schlacke, welche sehr viel schwefelsaures Blei enthält, wird wieder in dem Ofen ausgebreitet und noch einmal umgeschmolzen, wobei der Kalk sich mit der Schwefelsäure verbindet, und das Bleioxyd von noch in der Schlacke zurückgebliebenen Schwefelmetallen reducirt wird, so dass man noch eine Quantität Blei erhalten kann; aber dieses ist weniger rein, enthält Eisen und ist härter.

Das im Handel vorkommende Blei enthält gewöhnlich etwas Kupfer und Eisen, und nicht selten auch Spuren von Silber. Um vollkommen reines Blei zu erhalten, muss man das Bleioxyd zuerst von dem Kupfergehalt befreien, der ihm sehr hartnäckig anhängt. Nach Bischof geschieht diess ziemlich leicht dadurch, dass man es in verschlossenen Gefässen mit kohlensaurem Ammoniak macerirt, welches sich durch Auflösung des Kupfers blau färbt. Das Ammoniaksalz kann wieder gewonnen werden, wenn die abgegossene Flüssigkeit nachher vom aufgelösten Kupferoxyd abdestillirt wird. Das Bleioxyd wird ausgewaschen, in Salpetersäure gelöst und durch Eintropfen einer Lösung von Chlorblei auf einen Silbergehalt geprüft. Entsteht ein Niederschlag, so wird so lange von einer in der Wärme gesättigten Lösung von Chlorblei zugetropft, als noch Chlorsilber niederfällt; alsdann wird die Lösung filtrirt und bis zum Krystallisiren verdunstet. Durch wiederholte Krystallisation wird das erhaltene salpetersaure Bleioxyd vollkommen von fremden Metallsalzen befreit; es wird gepulvert, in einem Tiegel zur Austreibung der Salpetersäure erhitzt, und alsdann mit etwas schwarzem Fluss geschmolzen, wodurch das Blei reducirt wird.

Das reine Blei hat eine bläulichgraue Farbe, vielen Glanz, und wenn es nicht zu schnell abgekühlt worden, ist es so weich, dass es sich, auch in dicken Scheiben, beinahe wie nasses Leder, mit Leichtigkeit biegen lässt. Es ist etwas abfärbend, und giebt auf Papier und Leinen einen graphitähnlichen Strich. Sein spec. Gewicht ist 11,445. Das des unreinen Blei's dagegen ist nur 11,352. Es wird durch Hämmern nicht vermehrt. Das Blei lässt sich zu dünnen Blättern strecken, hat aber wenig Zähigkeit. Ein Drath von $^1/_{10}$ Zoll

Dicke zerreisst schon, wenn man ein Gewicht von 29½ Pfund daran hängt. Das geschmolzene Blei erstarrt, nach Creighton's Versuchen, bei +322¼°, und seine Temperatur steigt nicht im geringsten im Augenblick des Erstarrens, so wie es mit Zinn und Wismuth geschieht. Nach Rudberg ist sein Schmelzpunkt bei + 325°, nach Kupffer bei +334°. Beim Weissglühen geräth es in's Kochen und fängt an sich zu verflüchtigen; und wenn es langsam abgekühlt wird, krystallisirt es in 4seitigen Pyramiden oder Octaëdern. Das beste Lösungsmittel für das Blei ist die Salpetersäure; vermischt man dieselbe aber mit Schwefelsäure, so löst es sich so gut wie nicht auf. Auch Chlorwasserstoffsäure vermindert das Lösungsvermögen der Salpetersäure. Es hat diess darin seinen Grund, dass sich in beiden Fällen sehr wenig lösliche Verbindungen bilden.

Das Atom des Bleis wiegt 1294,498 und wird mit Pb bezeichnet.

Bleioxyde. Das Blei hat vier Oxydationsstufen; ein Suboxyd, ein Oxyd und zwei Superoxyde. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff ist nicht so stark, dass es bei Auflösung in Säuren Wasser zersetzen kann.

1. Bleisuboxyd. Es wird gebildet, wenn metallisches Blei der Luft ausgesetzt wird. Der metallische Glanz verschwindet nach und nach, und es überzieht sich mit einem graublauen Häutchen, welches immer dunkler wird. Hält man dabei das Blei in einer höheren Temperatur, die jedoch zum Schmelzen nicht hinreichend ist, so nimmt dieses Häutchen an Dicke zu und wird endlich schwarzgrau. Erhitzt man das Blei bis zum Schmelzen, so wird diese Haut in einem Augenblick oxydirt und nimmt eine gelbbraune Farbe an. In grösserer Menge erhält man dieses Suboxyd, wenn oxalsaures Bleioxyd der trocknen Destillation ausgesetzt wird, wobei ein Gemenge von Kohlensäure und Kohlenoxydgas sich entwickelt, und in der Retorte ein dunkelgraues Pulver zurückbleibt. Diese Bereitungsmethode ist von Dulong entdeckt. Die chemischen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Suboxyds, sind noch nicht näher untersucht.

2. Bleioxyd. Man erhält es, wenn geschmolzenes Blei in der Luft oxydirt, oder wenn Blei in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockenheit abgedampft und das Salz

im Platintiegel geglüht wird. Seine Farbe ist gelb, aber es hat einen rothgelben oder beinahe rothen Strich, und ein rothgelbes Pulver. Solche Bleisalze, die, ohne zu schmelzen, im Feuer zersetzt werden, z. B. basisches salpetersaures und oxalsaures Bleioxyd, liefern pulveriges Oxyd von einer sehr schönen, schwefelgelben Farbe; aber auch dieses wird beim Reiben roth. Man nannte es ehemals *Massicot*. Houtou-Labillardière fand, dass Bleioxyd, in kaustischem Natron aufgelöst und einige Monate dem Einflusse der Luft überlassen, aus dieser Auflösung in weissen, halbdurchsichtigen, regelmässigen Dodecaëdern krystallisirte, die im Glühen nicht verändert wurden und also kein Wasser enthielten. Es fand sich bei der Prüfung, dass diese Krystalle reines Bleioxyd waren. Becquerel brachte diese Krystalle auf pyrochemischem Wege hervor, indem er, auf die Art wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, Bleioxyd in schmelzendem Kalihydrat auflöste und die geschmolzene Masse langsam erkalten liess. Beim Ausziehen des Kali's mit Wasser blieben kleine Würfel und quadratische Tafeln von Bleioxyd zurück. — Das Bleioxyd schmilzt in der Glühhitze und bildet nach dem Erstarren eine durchscheinende, gelblichrothe, krystallinische Masse, die sich leicht in etwas biegsamen Blättern spalten lässt. Bei höherer Temperatur reducirt es sich theilweise und am Boden des Schmelzgefässes findet man metallisches Blei angesammelt. Diess geschieht besonders leicht beim Schmelzen in Tiegeln von Silber und Platin. Ein von Eisen, Kupfer, Kieselsäure und etwas Silber verunreinigtes Bleioxyd wird beim Abtreiben des Silbers (Pag. 257) im Grossen gewonnen, und kommt im Handel unter dem Namen Bleiglätte (*Lithargyrum*) vor. Es bildet entweder geschmolzne, gelbe, oder schuppige, röthliche Massen. Es zieht aus der Luft Kohlensäure an, und bekommt in dem Grade, als es älter wird, um so mehr die Eigenschaft, von Säuren unter Aufbrausen aufgelöst zu werden.

Nach Guyton Morveau's Versuchen ist Bleioxyd in reinem Wasser auflöslich, aber in solchem Wasser unauflöslich, das auch nur eine geringe Spur von Salz enthält. Giesst man destillirtes Wasser in ein Gefäss von Blei und lässt es einige Zeit stehen, so wird das Blei angegriffen, und das Wasser reagirt schwach alkalisch auf geröthetes Lackmus-

papier. Mit Schwefelwasserstoffgas wird es braun, und es trübt sich von Schwefelsäure. Quellwasser hingegen, welches Salze enthält, löst kein Blei auf.

Wenn man eine Auflösung von salpetersaurem oder essigsaurem Bleioxyd durch kaustisches Kali niederschlägt, und den Niederschlag, der ein basisches Salz ist, mit einem kleinen Ueberschuss des Alkali's digeriren lässt, so entzieht ihm dieses alle Säure, indem es etwas Oxyd auflöst, und was zurückbleibt, ist weisses *Bleioxydhydrat.* Die Angaben über den Wassergehalt dieses Hydrats sind abweichend. Man fand darin theils 8 proc. Wasser, theils nur 3,95 proc., ohne dass eine dieser Angaben grössere Zuverlässigkeit hätte. In ersterem Falle wäre 1 Atom Wasser mit 1 At. Bleioxyd, in letzterem mit 2 At. verbunden.

Das Bleioxyd verbindet sich mit Alkalien und Erden. Seine Verbindungen mit Kali und Natron sind krystallisirbar. 11 Th. Kali und 13 Th. Natron lösen 1 Th. Bleioxyd auf. Die Auflösung ist gelblich und giebt durch Abdampfung Krystallschuppen. Eine Auflösung von kohlensaurem Bleioxyd ist farblos. Kalkmilch, mit Bleioxyd gekocht, löst eine kleine Menge des Oxyds auf. Man hat sich dieser Auflösung bedient, um die Haare zu schwärzen. Wird die Flüssigkeit in Destillationsgefässen abgedampft, so schiesst die Verbindung in kleinen Nadeln an, die $^1/_{10}$ Bleioxyd enthalten. Baryterde mit Bleioxyd krystallisirt nicht. Das Bleioxyd schmilzt mit Erden und Metalloxyden zusammen und bildet Gläser; diese Gläser schmelzen bei einer weit niedrigeren Temperatur als gewöhnliches Krystallglas. Ich werde weiter unten beim kieselsauren Bleioxyd mehr darüber sagen. — Die Leichtigkeit, womit das Bleioxyd schmilzt und Erden auflöst, macht, dass es die Tiegel durchbohrt. Aeltere Chemiker arbeiteten viel, um eine Tiegelmasse ausfindig zu machen, die davon nicht angegriffen werden sollte. Das Resultat davon war, dass keine ihm völlig widersteht; aber dass Tiegel, die aus einem Gemenge von eisenfreiem und von gut gebranntem, gröblich gepulvertem Thon gemacht und gut durchgebrannt worden sind, seiner auflösenden Kraft am besten widerstehen.

Im Bleioxyd sind 100 Th. Metall mit 7,725 Sauerstoff verbunden. Es besteht aus 1 Atom Blei und 1 At. Sauer-

stoff, $\dot{P}b$, sein Atom wiegt 1394,498, und es enthält 92,83 proc. Blei und 7,17 proc. Sauerstoff.

3. *Rothes Bleisuperoxyd* oder *Mennige (Minium).* Es wird fabrikmässig gewonnen, indem man feingemahlene und geschlämmte Bleiglätte bis zum vollen Rothglühen in eignen Oefen erhitzt, alsdann die Züge abschliesst, das Feuer wegnimmt, und das Oxyd mit dem Ofen erkalten lässt. Je langsamer dieses geht, desto besser. Beim Abkühlen tritt dann eine Temperatur ein, wobei sich das Bleioxyd auf Kosten der Luft höher oxydirt; der Ofen muss jedoch dabei so langsam abgekühlt werden, dass diese Temperatur Zeit hat fortzufahren, bis die ganze Quantität von eingelegtem Bleioxyd in Mennige verwandelt ist. — Die Mennige hat eine schöne rothe, etwas in's Gelbe spielende Farbe. Bei der Glühhitze wird sie zersetzt, giebt Sauerstoffgas und lässt gelbes Oxyd zurück. Sie verbindet sich mit keinem anderen oxydirten Körper, ohne zugleich zu Oxyd reducirt zu werden. Die im Handel vorkommende Mennige ist aus Glätte bereitet und enthält also alle Beimengungen, die sich darin befanden, und dabei ein nicht zu Mennige verwandeltes, gelbes Oxyd, welches durch kalte Digestion mit schwachem Essig ausgezogen werden kann. Die Mennige kommt bisweilen im Mineralreich vor, aber nur als grosse Seltenheit.

Die Mennige wurde lange als eine aus 2 At. Blei und 3 At. Sauerstoff zusammengesetzte, eigenthümliche Oxydationsstufe des Bleis betrachtet, bis Houtou-Labillardière auf eine schön rothe, krystallisirte Verbindung aufmerksam machte, die sich zufälligerweise in einem Mennig-Brennofen gebildet hatte, und die durch Salpetersäure in $^3/_4$ Bleioxyd und $^1/_4$ braunes Bleisuperoxyd zersetzt wurde, welches relative Verhältniss mit jener Zusammensetzung nicht übereinstimmt. Neuerlich hat Dumas durch, wie es scheint, sehr genaue und verschiedentlich abgeänderte Versuche gezeigt, dass 2,4 proc. das höchste sind, was die Mennige an Gewicht verliert, wenn sie unter Sauerstoffgas-Entwickelung durch höhere Temperatur in Bleioxyd verwandelt wird, d. h. dass in 100 Th. Mennige höchstens 9,338 proc. Sauerstoff mit 90,662 proc. Metall verbunden sind, was aber weniger Sauerstoff ist, als 2 Atomen Blei und 3 At. Sauerstoff entspricht. Dagegen stimmt dieses Resultat vollkommen mit

einem anderen Verhältniss überein, nämlich mit 3 At. Blei und 4 At. Sauerstoff. **Dumas** betrachtet sie als eine Verbindung von 2 At. Bleioxyd mit 1 At. Bleisuperoxyd, $\dot{P}b^2 \ddot{P}b$. Jenes Verhältniss ist indessen ein ganz gewöhnliches; wir finden es z. B. beim Eisen, aber wir nehmen an, dass es hier eine Verbindung von 1 At. Eisenoxyd mit 1 At. Eisenoxydul sei; wir können hier beweisen, dass diese Ansicht die richtigere ist, denn das Eisenoxydul kann, ohne Veränderung der Krystallform, von Talkerde, Zinkoxyd oder Manganoxydul, und das Eisenoxyd von Thonerde oder Chromoxyd vertreten werden. Aus dem, was sich von der Eisenverbindung von 3 At. Metall mit 4 At. Sauerstoff beweisen lässt, kann, wie ich glaube, mit Recht gefolgert werden, dass dasselbe auch beim Blei statt habe. Aber was wir beim Eisen Eisenoxyd nennen, ist eine Verbindung von 2 At. Eisen mit 3 At. Sauerstoff, und ohne Zweifel setzt die Zusammensetzung der Mennige eine entsprechende, bis jetzt noch nicht isolirt dargestellte Oxydationsstufe beim Blei voraus, deren Zusammensetzung mit $\dddot{\overline{P}}b$ ausgedrückt werden würde, während die Mennige $\dot{P}b \dddot{\overline{P}}b$ wäre. Nach dieser Ansicht ist das von **Houtou-Labillardière** untersuchte krystallisirte Oxyd $\dot{P}b^2 \dddot{\overline{P}}b$. Dass übrigens die Mennige nicht die nächste Oxydationsstufe, nämlich das braune Superoxyd, fertig gebildet enthalte, geht aus ihrem Verhalten zu concentrirter Essigsäure hervor. Mit dieser Säure wird sie zuerst zu einer weissen Masse, die sich nachher in einem neu zugesetzten Antheil Säure vollständig zu einer farblosen Flüssigkeit auflöst. Allmälig aber zersetzt sich diese Auflösung, in der Art, dass sich daraus schwarzbraunes Bleisuperoxyd abscheidet.

4. *Braunes Bleisuperoxyd.* Es bildet sich, wie das Silbersuperoxyd, wenn man die Poldräthe einer elektrischen Säule in ein aufgelöstes Bleioxydsalz leitet. Es setzt sich dabei auf dem positiven Leiter in Gestalt schwarzbrauner, glänzender, warzenförmiger Massen ab. Am leichtesten aber bildet es sich aus Mennige, beim Uebergiessen sowohl mit Chlorwasser, als mit den gewöhnlicheren Säuren, die Chlorwasserstoffsäure ausgenommen. Zu seiner Darstellung bedient man sich gewöhnlich der Salpetersäure, die von Chlor

und salpetriger Säure frei sein muss. Die Säure zerlegt die Mennige auf die Art, dass sie einen Theil davon zu Oxyd reducirt, während der Sauerstoff, welcher sich dabei abscheiden sollte, sich mit dem anderen Theil zu braunem Superoxyd verbindet. Hat man eine hinreichende Menge Säure genommen, so wird die Mennige auf diese Art gänzlich in Oxyd und braunes Superoxyd verwandelt. Man giesst das aufgelöste salpetersaure Bleioxyd ab, wäscht das unaufgelöste dunkelbraune Pulver mit kochendem Wasser aus und trocknet es. Schmilzt man, nach der Angabe von Becquerel, Bleioxyd oder Mennige längere Zeit mit Kalihydrat zusammen, und löst die langsam erkaltete Masse nachher in Wasser auf, so findet man unter dem Unlöslichen schwarze, sechsseitige Tafeln von Bleisuperoxyd. — Dieses Superoxyd hat eine dunkele, beinahe schwarzbraune Farbe, die nach längerer Zeit heller wird. Durch Glühen wird es in gelbes Oxyd verwandelt und giebt Sauerstoffgas. Mit Ammoniak übergossen, wird es reducirt, und bildet Wasser und salpetersaures Bleioxyd. Mit salpetriger Säure bildet es salpetersaures Bleioxyd. Mit $^1/_5$ oder $^1/_6$ Schwefel gerieben, entzündet es sich. Chlorwasserstoffsäure verwandelt sich damit in Chlorgas und in Chlorblei. Mit blossen, zumal etwas feuchten Händen angefasst, giebt es einen höchst unangenehmen Geruch von Chlor, oder von Wasserstoffsuperoxyd, welcher lange anhält, und daher entsteht, dass die freie Säure und das Kochsalz in der Ausdünstungsmaterie zusammen darauf wirken und es zersetzen. Chevreul fand, dass, wenn bleioxydhaltiges Gas mit Alkali in einem Platintiegel erhitzt wurde, sich das Bleioxyd in metallisches Blei zerlegte, welches sich mit dem Platin verband, und in Bleisuperoxyd, welches in krystallinischen Körnern zurückblieb, als die Masse in Wasser aufgelöst wurde. Das Bleisuperoxyd wird bei chemischen Untersuchungen gebraucht, um schwefligsaures Gas von anderen Gasarten abzuscheiden. Es absorbirt dieses Gas mit grosser Leichtigkeit und bildet schwefelsaures Bleioxyd. Bringt man es in reines schwefligsaures Gas, so wird es, nach Vogel's Versuchen, glühend. — Das braune Superoxyd besteht aus 86,62 proc. Blei, und 13,38 Sauerstoff, oder 100 Th. Blei nehmen 15,45 Th. Sauerstoff auf, d. i. doppelt so viel wie im Oxyd. Es besteht also aus

1 Atom Blei und 2 Atom Sauerstoff, $\ddot{Pb}$, sein Atom wiegt 1494,498.

Schwefelblei. Das Blei verbindet sich in mehreren Proportionen mit dem Schwefel. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das *Bleisulfuret.* Als Mineral bildet dasselbe das häufigste Bleierz, den sogenannten Bleiglanz, der häufig in Würfeln und dessen Abänderungen krystallisirt vorkommt, und dessen spec. Gewicht 7,585 ist.

Dieselbe Verbindung erhält man künstlich, wenn Blei und Schwefel zusammengeschmolzen werden. Die Vereinigung geht unter schwachem Erglühen vor sich, und man bekommt eine graue, poröse Masse, die eine Spur von Wasserstoff enthält, und die beim Weissglühen in verschlossenen Gefässen krystallinisches Gefüge und starken Metallglanz annimmt. Sie schmilzt erst bei einer sehr hohen Temperatur und fängt zugleich an sich zu sublimiren. Bei Schmelzprozessen im Grossen findet man nicht selten in den sogenannten Ofenbrüchen die schönsten, würfelförmigen Krystallisationen von Schwefelblei, die sich durch eine solche Sublimation gebildet haben. — Wird Bleioxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen, so erhält man ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelblei, wenn Schwefelwasserstoff mit irgend einem Bleisalze in Berührung kommt. Der erste verdünnte Niederschlag ist bräunlich, wird aber nachher völlig schwarz *).

Das Bleisulfuret ist eine sehr starke Schwefelbase. In den Alkalien ist es vollkommen unlöslich; von Salpetersäure wird es leicht zersetzt und in salpetersaures und schwefelsaures Bleioxyd verwandelt, indem zugleich eine gewisse Menge Schwefel frei wird. Von kochender concentrirter Chlor-

*) Da man sonst betrügerischer Weise saure Weine durch Zusatz von Blei süss zu machen pflegte, so hatte man zur Entdeckung von jenem ein Reactionsmittel, welches den Namen *Liquor probatorius* erhielt. Es war eine Auflösung von Schwefelcalcium, mit überschüssiger Säure niedergeschlagen, filtrirt und in einer gut zugepfropften Flasche eingeschlossen. Sie war jetzt zu betrachten als ein saures, mit Schwefelwasserstoffgas angeschwängertes Wasser. Zum Wein gemischt, nahm dieser eine schwarze Farbe an, wenn er Blei enthielt, die Reaction auf Eisen aber wurde durch die freie Säure verhindert.

wasserstoffsäure wird es unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. Schmilzt man es mit kohlensaurem Kali zusammen, so erhält man, nach Berthier, die Hälfte des Bleigehalts daraus; setzt man aber hierbei zugleich noch 10 bis 15 proc. Eisen hinzu, so wird alles Blei abgeschieden.

Im Bleisulfuret sind 100 Blei mit 15,54 Schwefel verbunden, oder es enthält 86,55 proc. Blei und 13,45 proc. Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Metall und 1 At. Schwefel, $\acute{P}b$, und sein Atom wiegt 1495,663.

Nach den Untersuchungen von Bredberg hat das Blei noch zwei niedrigere Schwefelungsstufen. Das erste *Bleiuntersulfuret* entsteht, wenn man ein inniges Gemenge von 25 Th. feingepulvertem Bleiglanz und 21,6 Th. gekörntem Blei ohne weiteren Zusatz in einem Kohlentiegel zusammenschmilzt. Man erhält einen dunkelbleigrauen Regulus, von körnigem Bruch, und mit dem Messer schneidbar. Nach Bredberg's Analyse enthält er 3,818 proc. Schwefel, oder 100 Th. Blei sind darin mit 3,96 oder mit ¼ so viel Schwefel als im Bleiglanz verbunden. Dieses Untersulfuret besteht also aus 4 At. Blei und 1 At. Schwefel, $Pb^4 S$.

Das zweite Bleiuntersulfuret entsteht, indem man das Gemenge derselben Substanzen und in denselben Proportionen in einem Thontiegel mit Borax schmilzt. Dieses Sulfuret ist eine geschmolzene, im Bruch blättrig krystallinische, etwas geschmeidige Masse. Es enthält 7,207 proc. Schwefel, oder 100 Th. Blei sind darin mit halb so viel Schwefel als im Bleiglanz verbunden. Es besteht aus 2 Atomen Blei und 1 At. Schwefel, $Pb^2 S$. — Die Bildung dieser beiden Schwefelungsstufen erklärt Bredberg, im ersten Falle durch Verflüchtigung von so viel Blei, bis die Verbindung von dieser Zusammensetzung zurückbleibt, und im anderen Falle durch Oxydation und Auflösung des überschüssigen Bleies im Borax, bis eine Verbindung gebildet ist, welche der Einwirkung des Boraxes widersteht. Diese Schwefelungsstufen des Bleies und die entsprechenden Untersulfurete einiger anderer Metalle, namentlich des Kupfers und Eisens, sind, nach Bredberg, in den Metallsulfureten enthalten, die als Hüttenprodukte beim Kupfer-, Blei- und Silber-Schmelzprozess erhalten werden.

Die höheren Schwefelungsstufen des Bleis (die Ueber-

sulfurete) sind wenig bekannt. Setzt man rothes oder braunes Bleisuperoxyd der Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas aus, so entstehen solche höhere Schwefelungsstufen, die aber nicht näher untersucht sind. Wird ein aufgelöstes Bleisalz mit einer Auflösung von Fünffach-Schwefelkalium vermischt, so entsteht im ersten Augenblick ein schön blutrother Niederschlag, welcher sich aber bald in der Flüssigkeit von selbst zersetzt und schwarz wird. Dieser rothe Niederschlag ist eine Verbindung von Blei mit mehr Schwefel, welcher Ueberschuss sich bald abscheidet, unter Bildung von Bleisulfuret, dessen schwarze Farbe dann hervorkommt.

Phosphorblei. Im Schmelzen verbindet sich der Phosphor nur schwer mit dem Blei, und wird bei der Glühhitze grösstentheils verflüchtigt. Mischt man eine Auflösung von Phosphor in Alkohol oder Aether zu einer Bleiauflösung, so wird Phosphorblei als ein schwarzes Pulver niedergeschlagen. Dieses geschieht ebenfalls, wenn Phosphorwasserstoffgas in ein Bleisalz geleitet wird; aber die Verbindung ist so lose, dass der grösste Theil des Phosphors abdestillirt, ehe die Masse schmilzt. Die geschmolzene Verbindung ist etwas weisser als Blei, kann mit dem Messer geschnitten werden, geht aber unter dem Hammer entzwei und behält sehr wenig Phosphor.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Blei im Augenblick der Reduction sehr leicht. Mischt man feingeriebenes Bleioxyd mit Kohlenpulver und glüht das Gemenge in einem bedeckten Tiegel, so erhält man ein schwarzes, umgeschmolzenes Pulver, welches Kohlenblei ist. Erhitzt man es in einem offenen Tiegel, so entzündet es sich und glimmt, wobei die Kohle verbrennt und das Blei in einer Menge kleiner Metallkugeln sich abscheidet. Wenn Cyanblei in verschlossenen Gefässen erhitzt wird, so erhält man auch Kohlenblei, indem Stickgas entbunden wird. Die Rückstände nach der trocknen Destillation von pflanzensauren Bleisalzen, sind auch Kohlenblei, welches zuweilen pyrophorisch ist. — Man kennt keine Verbindung von Blei mit *Wasserstoff*.

Bleilegirungen. Das Blei verbindet sich leicht mit den meisten Metallen. Mit ¼ seines Volums *Kalium* schmilzt es zu einer festen, spröden, im Bruche feinkörnigen Masse, die sowohl von Luft als von Wasser leicht zersetzt wird.

Mit ¼ seines Volums *Natrium* schmilzt es, unter Entwikkelung von Licht, zur geschmeidigen, bläulichen Metallkugel, die in der Luft und in Wasser nur langsam zersetzt wird. Mit ⅓ Volum Natrium giebt es eine ungeschmeidige Masse, die sich leicht zersetzt. Diese Legirungen können auch durch Schmelzen des Bleies mit sauren weinsauren Alkalien hervorgebracht werden, obschon sie dann nur wenig Kalium enthalten.

Blei und *Selen* verbinden sich unter Feuererscheinung, wobei das Blei zur hellgrauen, porösen Masse anschwillt, die nicht im Glühen schmilzt, weich ist, Politur annimmt, und dann eine silberweisse Farbe bekommt. In offenem Feuer dampft zuerst ein wenig Selen und dann, bei strengerem Feuer, Selenblei in Form eines dicken Rauchs ab, wobei das Rückständige sich in strenger Hitze schmelzen lässt. Wird Selenblei auf Kohle vor dem Löthrohr geröstet, so wird es allmälig in basisches selenigsaures Bleioxyd verwandelt, welches endlich auf einmal in die Kohle hineingezogen wird und einen silberglänzenden Ueberzug von wieder hergestelltem Selenblei zurück lässt. Reines Blei nimmt bei einer höheren Temperatur eine kleine Menge Selenblei auf, wird weisser und verliert an Leichtflüssigkeit und Geschmeidigkeit. Selenblei kommt als ein dem Bleiglanz sehr ähnliches Mineral auf dem Harz vor, auch ist es in geringer Menge in dem muschligen, würfligen Bleiglanz aus den Kupfergruben bei Åtwidaberg und Fahlun enthalten.

Tellurblei kommt als Mineral zu Nagyag in Siebenbürgen, und in der Grube Savodinsky im Altai vor. Es ist dem Bleiglanz ähnlich, aber mehr silberglänzend. Es enthält 1 At. von jedem Metall, Pb Te.

Blei und *Arsenik* schmelzen zu einer spröden Metallmasse von blättrigem Gefüge zusammen, welche ungefähr ⅙ Arsenik enthält. Bei der Bereitung von Bleischrot setzt man ein wenig Arsenik zu, wodurch das Blei eine vollkommenere Rundung erhält. In Southwark in England fing man zuerst an Schrot dadurch zu bereiten, dass man von der Höhe eines Thurms Blei in Tropfen fallen liess. Man goss sie früher durch ein Sieb in Wasser. Das schönste und rundeste Schrot wird in einem Schacht in der Fahluner Grube gemacht, in welchem man das geschmolzene Metall herab-

fallen lässt. Um das hierzu nöthige Arsenikblei zu bereiten, braucht man nur das Blei mit arseniger Säure zusammenzuschmelzen. Es entsteht arseniksaures Bleioxyd und Arsenikblei.

Mit *Wolfram* lässt sich das Blei verbinden. 4 Th. Blei und 1 Th. Wolfram ist ein Gemische von schmutzig-dunkelbrauner Farbe und wenig Glanz. Es ist porös und etwas geschmeidig, aber theilt sich bald in Schuppen. Mit sehr wenig *Molybdän* wird das Blei weisser; mit mehr, schwarz und spröde.

Mit gleichen Theilen *Antimon* giebt das Blei eine poröse, spröde Masse; mit $1/3$ Antimon giebt es eine geschmeidige, aber poröse, harte Verbindung; mit $1/4$ bis $1/16$ Antimon giebt es die gewöhnliche Masse zum Schriftgiessen. Man setzt bisweilen etwas Zink oder Wismuth zu.

Die Verbindungen des Blei's mit den edlen Metallen habe ich bei diesen erwähnt. 1 Th. *Iridium* mit 8 Th. Blei zusammengeschmolzen, giebt eine geschmeidige Legirung, die härter als Blei ist. Beim Cupelliren bleibt das Iridium als ein grobes, dunkles Pulver zurück.

Mit *Quecksilber* verbindet sich das Blei sehr leicht zu einem krystallisirbaren Amalgam, dessen spec. Gewicht höher ist, als das der einzelnen Metalle. Ein Amalgam von 3 Th. Quecksilber, 1 Th. Blei und 1 Th. Wismuth, ist so flüssig, dass es, wie reines Quecksilber, durch sämisches Leder gepresst werden kann.

Blei verbindet sich nur schwer mit *Kupfer*. Die Verbindung geschieht erst bei voller Weissglühhitze, und muss schnell ausgegossen und abgekühlt werden, um sich zu erhalten. Wird sie darauf zur Schmelzhitze des Blei's erhitzt, so fliesst das Blei aus, und das Kupfer bleibt fast rein als eine poröse Masse zurück. Enthält das Gemische Silber, so folgt dieses dem Blei. Eine geringe Quantität Blei im Kupfer, macht dieses zur Legirung des Goldes untauglich, weil dieses dadurch eine Geschmeidigkeit verliert. Das bei uns zu Fahlun und Åtwidaberg gewonnene Kupfer enthält oft ein wenig Blei, welches aus Bleiglanz, der im Kupfererz eingesprengt ist, herrührt.

Blei und *Wismuth* geben ein dunkelgraues Metallkorn, welches geschmeidig ist, so lange die Menge des Wismuths

nicht diejenige des Blei's übersteigt. Die Zähigkeit des Bleis wird vom Wismuth vermehrt, und Muschenbroek fand, dass ein Gemische von 3 Th. Blei mit 2 Th. Wismuth 10 Mal zäher als reines Blei sei. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Blei und Wismuth bei + 129°. Wie die oben erwähnte Legirung von Zinn und Wismuth hat sie veränderliche Ausscheidungspunkte, je nach ungleichen Proportionen beider Metalle. Er hat nicht bestimmt, welche Verbindung es ist, die bei + 129° erstarrt, ohne vorher einen Ausscheidungspunkt zu haben; er fand aber, dass bei der Vereinigung von 1 Atomgewicht Blei mit 3 Atomgewichten Wismuth, das Gemische sich im Erstarrungsmoment so stark ausdehnt, dass eine eingesenkte Thermometerkugel leicht davon zertrümmert wird.

Blei und Wismuth quantitativ von einander zu scheiden, ist ein schweres Problem. Mehrere Angaben entsprechen nicht dem Endzweck. Am zuverlässigsten fand A. Stromeyer, die Metalle mit Salpetersäure zu oxydiren und das Bleioxyd alsdann in kaustischem Kali aufzulösen, welches das Wismuthoxyd ungelöst lässt, worauf man dieses auswaschen und wiegen kann. Das Bleioxyd wird mit Salpetersäure niedergeschlagen, von der man so viel zusetzt, dass sich der Niederschlag wieder auflöst, worauf das Oxyd durch kohlensaures oder oxalsaures Alkali niedergeschlagen wird.

Blei und *Zinn* schmelzen nach allen Verhältnissen zusammen. Beim Zusammenschmelzen von 2 Volumtheilen Zinn mit 1 Volumtheil Blei, erhält man, nach Kupffer, ein Gemische, dessen specifisches Gewicht das Mittel von dem der beiden Metalle ist. Aber bei Zumischung einer grösseren Menge von Blei, nimmt die Verbindung an Volumen zu und an Dichtigkeit ab. Rudberg fand, dass eine Legirung von Zinn und Blei bei + 187° erstarrt. Dieser Erstarrungspunkt gehört einer Verbindung von 1 Atom Blei mit 3 At. Zinn, $PbSn^3$, der also der Ausscheidungspunkt fehlt. Schmilzt man 1 At. Blei mit 2 At. Zinn zusammen, so trifft bei + 200° ein Ausscheidungspunkt ein; schmilzt man sie zu gleichen Atomgewichten zusammen, so fällt der Ausscheidungspunkt bei + 240°; von 1 At. Zinn mit 2 At. Blei fällt er bei + 270°, und mit 3 At. Blei bei + 280°. Eine Legirung von Zinn und Blei ist das Metall zu den Orgelpfeifen; auch ist alles

von den Zinngiessern verarbeitete Zinn mit etwas Blei versetzt. Das Zinn, welches zu Gefässen verarbeitet wird, kann in Schweden von dreierlei Art sein: *a)* 4 stempeliges, welches 3 proc. Blei, *b)* 3 stempeliges, welches 17 proc., und *c)* 2 stempeliges, welches die Hälfte Blei enthält, das man jedoch nur zu kleinen Arbeiten, wie zu Spielsachen und ähnlichen Dingen, gebrauchen darf. Man hat versucht, den Bleigehalt durch das specifische Gewicht auszumitteln, aber da das Gemische im Zusammenschmelzen sich ausdehnt und ein geringeres specifisches Gewicht bekommt, als es nach der Berechnung erhalten sollte, so kann man sich nicht wohl dieses Mittels bedienen. Gleiche Theile Blei und Zinn geben das Schnellloth der Klempner. Diese Verbindung ist merkwürdig wegen der Leichtigkeit, womit sie sich bei der Glühhitze entzündet und ohne Wirkung äusserer Wärme zu brennen fortfährt, wobei das neugebildete Oxyd in blumenkohlähnlichen Verästelungen auswächst. Bisweilen erhitzt es sich dabei so, dass ein grosser Theil wegraucht. Dieses gemengte Oxyd macht die Basis des Emails und der Glasur auf den weissen Kacheln der Stubenöfen aus. 19 Th. Blei mit 29 Th. Zinn geben ein leichtflüssiges Gemische, wovon die sogenannten Fahluner Brillanten verfertigt werden. Man setzt einige gläserne Röhren zusammen, welche man, eine jede an dem einen Ende zugeschmolzen, in Form von Brillanten geschliffen und wohl polirt hat, und bildet aus diesen die Figur von den zusammengefügten Brillanten, die man nachmachen will. Darauf wird das Gemische geschmolzen, und wenn es so abgekühlt ist, dass sich etwas davon an einem eingetauchten Glase anhängt, so wird die Oberfläche mit einem Kartenblatte wohl abgeschäumt, und die geschliffenen Röhren in's klare Metall eingetaucht, wobei eine dünne Lage davon erstarrt. Sie fällt nach der Abkühlung leicht ab, und sieht dann aus wie eine Zusammenfassung von erhaben geschliffenen Steinen. Fasst man ein grösseres Brennglas in eine Korkscheibe ein, und taucht es auf gleiche Art in's abgestrichene, blanke Metall ein, so erhält man einen Brennspiegel von halb so grosser Focaldistanz, als diejenige des Brennglases. Ich habe oft durch Eintauchen grösserer Retorten Segmente von 20° erhalten, die kleine sehr vortreffliche Brennspiegel bildeten. Sie müssen einige Mal eingetaucht

werden, um die gehörige Dicke zu bekommen und auf der Hinterseite mit Gyps übergossen werden. Die polirte Seite hält sich gut in der Luft, wenn sie gegen Staub verwahrt wird, aber sie lässt sich nicht berühren und nicht reinigen, ohne geritzt zu werden und ihre Politur zu verlieren. Ein Gemische von 1 Th. Blei, 1 Th. Zinn und 2 Th. Wismuth oder von 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, ist so leichtflüssig, dass es in kochendem Wasser schmilzt. Nach Erman d. J. verändert die nach dem erstgenannten Verhältnisse gemachte Legierung auf eine sehr sonderbare Weise durch Wärme ihr Volumen. Setzt man ihr Volumen bei 0° = 100, so nimmt es regelmässig bis zu + 44° zu, wo es 100,83 ist; noch weiter erhitzt, zieht es sich wieder zusammen, bis es zwischen + 57° und 58° wieder dasselbe Volumen wie bei 0° hat; es fährt dann fort sich bis zu + 68,8° zu verdichten, wo sein Volumen = 99,389 ist. Von da an dehnt es sich wieder aus, so dass es bei + 87°,5 zum dritten Mal dasselbe Volumen wie bei 0° bekommt. Bei + 93°,75 schmilzt es und sein Volumen ist alsdann 100,86. — Das Metallgemische nach den letzgenannten Proportionen wird, nach seinem Erfinder Newton, das Newton'sche leichtflüssige Metall genannt. Kühlt man es schnell in kaltem Wasser ab, nimmt es sogleich heraus und legt es in die Hand, so wird es nach einigen Augenblicken wiederum so heiss, dass es brennt. Die Ursache davon ist das Erstarren und die Krystallisation der inneren Theile, wobei ihre gebundene Wärme sich entbindet und sich der vorher erstarrten und abgekühlten Oberfläche mittheilt. Setzt man 1/16 des Gewichts der Masse Quecksilber zu, so wird sie noch leichtflüssiger. Man macht davon Theelöffel, die sich erweichen und schmelzen, wenn sie in heisses Theewasser eingetaucht werden. Man belegt gläserne Röhren inwendig mit diesem Gemische, wenn es geschmolzen in die Röhre hineingesogen, und sogleich wieder herausgelassen wird, wobei ein dünnes, spiegelglänzendes Häutchen an der inwendigen Seite der Röhre sitzen bleibt. Ich habe schon beim Zinn erwähnt, wie man mit einer ähnlichen Mischung gläserne Kugeln belegt. Ein Metallgemische, welches bei + 60° erstarrt, aber, nach Göbel, bei + 75° völlig flüssig ist, erhält man, wenn man in einem Tiegel 17,7 Th. Zinn, 31 Th. Blei und 49,7 Th. Wismuth

zusammenschmilzt, und in dieses Gemische, ehe es noch erstarrt ist, 10,13 Th. zuvor erwärmtes Quecksilber einrührt. Göbel glaubt, es eigne sich dieses Gemische mit Vortheil zur Injection gewisser anatomischer Präparate. Döbereiner giebt an, dass wenn 118 Th. geraspeltes Zinn, 201 Th. geraspeltes Blei, 284 Th. fein pulverisirtes Wismuth mit 1616 Th. Quecksilber von + 18° gemischt werden, sich die Temperatur durch die Auflösung der festen Metalle von + 18° bis zu — 10° erniedrigt.

Die Anwendung des Bleis in metallischer Form zum Dachdecken, zu Wasserbehältern, Wasserleitungen, Kochgefässen u. s. w. ist allgemein bekannt. Mehrere Bleisalze, namentlich das Bleiweiss und das chromsaure Bleioxyd, gehören zu den wichtigsten Farben. Essigsaures Bleioxyd wird von den Färbern zur Bereitung von essigsaurer Thonerde und essigsaurem Eisenoxyd, welche allgemeine Beitzmittel ausmachen, angewandt. In der Arzneikunst werden die Salze des Bleis sowohl äusserlich als innerlich angewandt. Als innere Arzeneimittel eingenommen, wirken die Bleisalze als adstringirende Mittel. Man wendet gewöhnlich nur das essigsaure Salz an, und giebt es bei Blutflüssen und bei hectischen Zufällen. Nach einem längeren Gebrauch bringt dasselbe im Körper einen scorbutischen Zustand hervor. In grösserer Dosis eingenommen, verursachen die Bleipräparate eine Art von Verstopfung, von Lähmung in den Gedärmen und das entsetzlichste Reissen, welches unter dem Namen Bleikolik bekannt ist. Derselben Krankheit sind auch die Arbeiter in Bleiweissfabriken ausgesetzt, wenn sie mit blossen Händen, ohne Handschuhe, arbeiten, und sie ist diesen um so gefährlicher, weil sie langsamer kommt, und deshalb grössere Schmerzen verursacht, die den Hülfsmitteln der Arzeneikunst hartnäckiger widerstehen. Oft werden dabei Arme und Beine gelähmt, und dem Unglücklichen kann nicht geholfen werden.

14. Cadmium.

Dieses Metall wurde im Anfange des Jahres 1818 entdeckt. Man hatte von der chemischen Fabrik zu Schönebeck im Jahre 1817 mehrere deutsche Apotheken mit einem unreinen Zinkoxyd versehen, welches bei den Reductionsprozessen

des Zinks in Schlesien gewonnen, und von mechanisch anhängenden Unreinigkeiten durch Schlämmen befreit war. Dieses Zinkoxyd wurde an mehreren Stellen von den Aerzten verworfen, und es fand sich, dass es, nach Auflösung in einer Säure, mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab, woraus man auf die Gegenwart von Arsenik schloss. Diese Beobachtungen wurden an mehreren Stellen gemacht, wodurch mehrere Personen an verschiedenen Orten zu derselben Zeit zur Untersuchung dieses Oxyds veranlasst wurden und dieses Metall entdeckten. Die erste gedruckte Nachricht davon wurde, im Aprilheft 1818 von Hufeland's Journal für Aerzte, von Roloff gegeben. Kurz darauf erklärte Hermann, Besitzer der Fabrik zu Schönebeck, dass er in diesem Zinkoxyd ein neues Metall gefunden habe, worauf Stromeyer, dem wir hauptsächlich die Erforschung der Verhältnisse dieses Metalls zu danken haben, anzeigte, dass auch er, schon zu Ende des Jahres 1817, im unreinen Zinkoxyde und in mehreren Zinkerzen diesen metallischen Körper gefunden hätte, dem er den Namen Cadmium, von *Cadmia fossilis,* Galmey, dem gewöhnlichen Erz des Zinks, gab.

Vom Cadmium kennt man noch kein eigenthümliches Mineral. Es ist in verschiedenen Zinkerzen, besonders schlesischen, enthalten, in welchen es immer nur einen sehr geringen Bestandtheil ausmacht; aber seine Anwesenheit wird dadurch vor dem Löthrohr leicht entdeckt, dass die Mineralien, welche Cadmium enthalten, bei der ersten Einwirkung der Reductionsflamme die Kohle rund herum mit einem röthlichgelben Ring von Cadmiumoxyd beschlagen. Man hat sich bisher meistens des unreinen schlesischen Zinkoxyds zur Darstellung des Cadmiums bedient, dessen Gehalt, nach Hermann's Analyse, zwischen 1½ und 11 Procent beträgt. Um Cadmium zu erhalten, löst man den hierzu bestimmten Mineralstoff in Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung, die einen Ueberschuss von Säure enthalten muss, und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, so lange noch ein gelber Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag ist Schwefelcadmium. Man löst dieses in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, dampft den Ueberschuss von Säure ab, worauf man das Salz in Wasser auflöst und mit kohlensaurem Ammoniak niederschlägt. Dieses muss im Ueberschuss zugesetzt werden, um

um das Kupfer oder Zink aufzulösen, die von Schwefelwasserstoffgas hätten gefällt werden können. Das erhaltene kohlensaure Cadmiumoxyd wird geglüht, mit geglühtem Kienruss gemengt, und damit in einer Retorte von Glas oder Porzellan bei gelindem Rothglühen erhitzt, wobei das Oxyd reducirt wird und das Metall überdestillirt. Herapath hat gezeigt, dass, bei der Fabrikation des Zinks, Cadmium durch eine besondere Vorrichtung ganz leicht erhalten werden könne. Wenn das Zink, nach der Reduction, *per descensum* destillirt wird, wie ich später anführen werde, so entzündet sich, wenn die Röhre offen ist, das zuerst ausströmende, metallische Gas und brennt mit einer braunen Flamme. Die Arbeiter in England lassen es gewöhnlich so lange brennen, bis die Flamme weiss wird, wo sie dann an die Röhre eine Verlängerung ansetzen, wodurch die Zinkdämpfe in Wasser geleitet werden. Die braune Flamme rührt von Cadmium her, welches zuerst reducirt wird und sich verflüchtigt; man kann nun den durch die Verbrennung sich bildenden braunen Anflug von Oxyd aufsammeln, oder, was noch besser ist, den zuerst übergehenden Theil von Metall besonders condensiren, worauf man ihn in Schwefelsäure auflöst und auf die eben angeführte Art reinigt. Auch in Schlesien wird jetzt das Cadmium bei der Zinkgewinnung auf ähnliche Art gewonnen und in den Handel gegeben.

Das Cadmium hat die Farbe des Zinns, ist glänzend und nimmt eine schöne Politur an. Es hat einen faserigen Bruch, krystallisirt leicht in regelmässigen Octaëdern und nimmt an der erstarrten Oberfläche farnkrautähnliche Krystallzeichnungen an. Es ist weich, lässt sich leicht biegen, kann mit Leichtigkeit gefeilt und zerschnitten werden, und färbt wie Blei ab. Es ist härter als Zinn und hat mehr Zusammenhang, d. h. es trägt ein grösseres Gewicht als dieses, ohne zu brechen. Beim Biegen giebt es einen Laut wie Zinn. Es ist sehr geschmeidig, kann zu Drath gezogen und mit Leichtigkeit zu den dünnsten Blättern ausgehämmert werden, ohne an den Kanten zu reissen, aber durch lange fortgesetztes Hämmern erhält es doch kleine Risse. Als ein Zeichen seiner Reinheit giebt Herapath an, dass es mit einer Schneidezange abgebissen werden kann, ohne dass der mittlere Theil abbricht, welches letztere einen Zinkgehalt an-

zeigt. Sein eigenth. Gewicht ist bei + 16,5°, 8,604 in geschmolzenem, und 8,6944 in gehämmertem Zustande.

Es ist sehr leichtflüssig und schmilzt viel früher als es glüht. Bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Quecksilbers wenig zu übersteigen scheint, geräth es in's Kochen und destillirt in Tropfen über. Die Dämpfe des Metalls haben keinen eigenthümlichen Geruch.

In der Luft bleibt es wie Zinn unverändert und erhält erst nach längerer Zeit einen graulichen, halb metallischen Ueberzug. Wird es in der freien Luft erhitzt, so entzündet es sich leicht und brennt mit einem braungelben Rauch, während es auf umgebende Körper einen gelben Beschlag absetzt. Dieser Rauch hat keinen eigenthümlichen Geruch.

Es gehört zu den Metallen, die mit Entwickelung von Wasserstoffgas in Säuren aufgelöst werden; jedoch nur von stärkeren Säuren und mit Beihülfe der Wärme. Von Salpetersäure wird es mit Leichtigkeit und ohne Hülfe von Wärme aufgelöst. Die Auflösungen sind farblos. Sie werden von chromsaurem Kali, nach Herapath's Angabe, nicht getrübt; und wenn sie dadurch gefällt werden, so zeigt es Gegenwart von Zink oder Blei an.

Das Atom des Cadmiums, Cd, wiegt 696,767.

Cadmiumoxyd. Man kennt vom Cadmium nicht mehr als ein Oxyd. Dieses wird durch Verbrennen von Cadmium und dadurch erhalten, dass eine Auflösung davon mit einem kohlensauren Alkali niedergeschlagen, und der erhaltene Niederschlag gewaschen und geglüht wird. Das Oxyd hat eine dunkele, röthlichgelbe Farbe, aber man erhält es auch, nach den verschiedenen Aggregationszuständen, von einer hellbraunen, dunkelbraunen oder sogar schwarzen Farbe. Sein spec. Gewicht ist, nach Herapath, 8,183. Es schmilzt nicht und verflüchtigt sich selbst in sehr hoher Hitze nicht; aber wenn es mit Kohlenpulver gemengt wird, so scheint es auch von einer mässigen Hitze verflüchtigt zu werden, weil es so leicht reducirt wird, und weil das flüchtige Metall sich entzündet und in offenem Feuer wieder Oxyd bildet. Herapath hat das Cadmiumoxyd in purpurfarbigen, undurchsichtigen, strahlig gruppirten Nadeln krystallisirt erhalten, indem er Cadmium in einem langhalsigen Glaskolben einem fortdauernden, gelinden Kochen aussetzte. Das Oxyd wird in

Wasser nicht aufgelöst, aber es verbindet sich mit Wasser zum Hydrat, wenn seine Auflösung in einer Säure mit kaustischem Alkali behandelt wird. Das Hydrat ist weiss, verliert sein Wasser, wenn es erhitzt wird, und nimmt Kohlensäure auf, wenn man es in offenen Gefässen verwahrt. Von feuerbeständigen kaustischen Alkalien wird es nicht aufgelöst, aber wohl vom kaustischen Ammoniak. Das wasserfreie Oxyd, mit kaustischem Ammoniak übergossen, färbt sich erst weiss und löst sich dann auf. Dampft man das Ammoniak ab, so setzt sich das Oxyd als ein schleimiges Hydrat ab. Von kohlensaurem Ammoniak wird es nicht aufgelöst, wodurch es von anhängendem Zinkoxyd, welches sich darin auflöst, am leichtesten gereinigt wird.

Das Cadmiumoxyd enthält 87,45 proc. Metall und 12,55 proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Cadmium nehmen 14,351 Th. Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 At. Metall und 1 At. Sauerstoff, $\dot{C}d$, und sein Atom wiegt 796,767.

Schwefelcadmium. Mit Schwefel verbindet sich das Cadmium sowohl auf dem nassen, als auf dem trockenen Wege. Von Schwefelwasserstoffgas wird es mit einer schönen gelben oder feuerrothen Farbe niedergeschlagen. Der Niederschlag gleicht etwas dem Auripigment, von welchem es sich jedoch dadurch, dass es sich nicht in Flocken sammelt, so wie durch die Leichtigkeit, womit er in der Flüssigkeit niedersinkt, unterscheidet. Auf dem trockenen Wege bekommt man diese Verbindung weniger leicht durch Zusammenschmelzen von metallischem Cadmium mit Schwefel, als wenn Cadmiumoxyd mit Schwefel gemengt und erhitzt wird. Das Schwefelcadmium ist feuerbeständig. Erst bei anfangendem Weissglühen fängt es an zu schmelzen, und krystallisirt während der Abkühlung in glimmerähnlichen, halbdurchsichtigen Blättern, von einer schönen citrongelben Farbe. So lange es noch heiss ist, hat es ein dunkel carmoisinrothes Ansehen, welches aber in der Abkühlung in's Gelbe übergeht. Es wird, auch in der Kälte, von concentrirter Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und entwickelt Schwefelwasserstoffgas, ohne dass sich Schwefel absetzt; aber von verdünnter Chlorwasserstoffsäure wird es auch mit Hülfe der Wärme schwer aufgelöst. Zu feinem Pulver gerieben, giebt es eine ausgezeichnet schöne, orangegelbe Farbe, die als Malerfarbe, sowohl in Oel als in

Wasser, von grossem Werthe werden kann. Mit blauen Farben giebt es recht schöne Nüancen von Grün.

Das Schwefelcadmium besteht aus 77,60 Th. Metall und 22,40 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 28,866 Th. Schwefel auf. Es ist also mit dem Oxyd proportional, und besteht aus 1 At. Metall und 1 At. Schwefel, $\acute{C}d$, und sein Atom wiegt 897,932.

Phosphorcadmium. Mit Phosphor verbindet sich das Cadmium leicht. Das Phosphorcadmium ist grau, hat einen schwachen metallischen Glanz, ist spröde und sehr strengflüssig. In offenem Feuer erhitzt, brennt es mit lebhafter Phosphorflamme, und verwandelt sich in phosphorsaures Cadmiumoxyd. In Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas augelöst.

Cadmiumlegirungen. Mit anderen Metallen verbindet sich das Cadmium leicht und giebt spröde Legirungen, aus welchen es bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigt wird. Wenige davon sind untersucht worden.

Mit *Platin* giebt das Cadmium eine schwerflüssige, silberweisse und spröde Verbindung. 100 Th. Platin behalten bei dem Glühen 117,3 Th. Cadmium; diese Verbindung besteht also aus 1 At. Platin und 2 At. Cadmium, $Pt\,Cd^2$.

Mit *Kupfer* giebt das Cadmium eine weisse, etwas in's Gelbe fallende, sehr spröde Verbindung. Schon einige proc. Cadmium machen das Kupfer spröde. 100 Th. Kupfer behalten bei dem Glühen 82,2 Th. Cadmium, was sich ziemlich dem Verhältniss von 1 At. Cadmium und 2 At. Kupfer, $Cd\,Cu^2$, nähert. Erhitzt man die Legirung bis zur Schmelzhitze des Kupfers, so destillirt das Cadmium gänzlich ab.

Mit *Quecksilber* giebt es mit Leichtigkeit ein Amalgam von einer schönen, silberweissen Farbe, welches in Octaëdern krystallisirt. Die Krystalle sinken im Quecksilber unter und haben also ein grösseres spec. Gewicht als dieses. Schon bei $+75^0$ werden sie flüssig. Das mit Cadmium gesättigte Amalgam besteht aus 21,74 Th. Cadmium und 78,26 Th. Quecksilber, was 1 At. Cadmium und 2 At. Quecksilber, $Cd\,Hg^2$, entspricht.

Da das Cadmium noch nicht lange bekannt ist und bis jetzt nur sparsam vorkommt, so ist es fast ohne Anwendung geblieben. Durch seine Geschmeidigkeit würde es zu Man-

cherlei anwendbar sein. In der Arzeneikunst hat man sich des schwefelsauren Cadmiumoxyds als Heilmittels bei Augenkrankheiten zu bedienen angefangen, ohne dass es jedoch noch entschieden ist, ob es den Zinksalzen vorzuziehen sei, welche man auch wohl öfters bisher, wenn Cadmiumauflösungen verschrieben wurden, an ihrer Stelle gegeben hat.

15. Zink. (*Zincum.*)

Das Zink ist schon in früheren Zeiten bekannt gewesen, besonders sein Erz, der Galmei, aus welchem man seit geraumer Zeit mit Kupfer Messing bereitet hat. Die Griechen nannten dieses Erz *Cadmia*, zum Andenken an Cadmus, welcher ihnen den Gebrauch desselben zuerst lehrte. Der Name Zink wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts von Paracelsus eingeführt. Dasselbe scheint erst, als es aus China eingeführt wurde, als ein eigenes Metall bekannt geworden zu sein, weil seine Darstellung aus europäischen Erzen erst in der Mitte des vorigen Jahrhunders erfunden ward. Im Handel ist dieses Metall früher Spiauter genannt worden. Schon 1742 wurden in Schweden von v. Svab Versuche gemacht, aus gerösteter Blende durch Destillation mit Kohlenpulver Zink zu erhalten; aber die Ausbeute von metallischem Zink lohnte nicht die Kosten bei dieser Unternehmung. — Das Zink ist noch nicht in gediegenem Zustande gefunden worden; es kommt theils mit Schwefel verbunden, unter dem Namen Blende, theils als Oxyd mit Kieselsäure oder mit Kohlensäure verbunden, unter dem Namen Galmei, und theils als schwefelsaures Zinkoxyd vor.

Um das Zink in metallischer Form zu erhalten, muss man sich ganz anderer Reductionsapparate, als der bisher erwähnten, bedienen, weil es bei starker Glühhitze flüchtig ist. Früher legte man gerösteten Galmei, mit Kohlenpulver gemengt, in grosse conische Tiegel, die im Boden eine eiserne Röhre hatten, welche durch eine im Roste des Ofens angebrachte Oeffnung ging, und sich über einem Recipienten öffnete, welcher Wasser enthielt. Die obere Oeffnung des Tiegels wurde mit Thon verschlossen, und man gab eine zur Reduction des Zinks hinreichende Hitze, wobei die Dämpfe dieses Metalls durch die Röhre heruntergetrieben, abgekühlt

und condensirt wurden. Man vermied es, die Hitze nicht so stark werden zu lassen, dass das Erz schmolz, weil dann auch dieses durch die Röhre heruntergeflossen sein würde. Gegenwärtig wird das Gemenge von geröstetem Galmei und Kohlenpulver durch Erhitzen in eisernen, horizontal liegenden Cylindern reducirt; wenn das Metall reducirt zu werden anfängt, werden an die Mündungen der Cylinder, ähnlich wie bei der Gewinnung des Schwefels aus Schwefelkies, kleine runde Vorlagen von Eisen angelegt. Das so erhaltene Metall wird umgeschmolzen und in Formen gegossen.

In diesem Zustande ist es jedoch keineswegs rein; häufig enthält es Eisen, Blei, Arsenik, Kupfer und Kohle, und muss, um davon befreit zu werden, noch einmal umdestillirt werden. Dieses geschieht in einem Tiegel, in dessen Boden man eine Röhre von Tiegelmasse feuerfest eingekittet hat, welche etwa über die halbe Höhe im Tiegel hinaufsteigt und die durch den Rost hinuntergeht, wo sie über einem mit Wasser gefüllten Gefässe offen steht. Das Zink wird in den Tiegel so eingelegt, dass es nach dem Schmelzen bis zur halben Röhre hinauf reicht, und der Tiegel wird oben luftdicht verkittet. Man erhitzt den Tiegel, bis er eine mässige Rothglühhitze erlangt, wobei das Metall in's Kochen geräth, und die Dämpfe desselben nach unten hin durch die Röhre getrieben werden, die durch diese Anstalt immer so heiss erhalten wird, dass kein Zinkmetall darin erstarren und sie verstopfen kann, wie es in einer, auf gewöhnliche Art geformten Retorte geschehen würde. Es geschieht bisweilen, dass man das Zink noch einmal umdestilliren muss, um es völlig rein zu erhalten. Wenn die Destillation in einer Retorte geschieht, muss man stets mit einem kleinen, gekrümmten Eisen das erstarrte Zink abkratzen, weil sonst der Hals leicht verstopft wird. Uebrigens ist es nicht sicher, dass nicht auch das umdestillirte Zink noch fremde Metalle enthalte, und die einzig sichere Art, ein vollkommen reines Zinkmetall zu erhalten, besteht darin, dass man zuerst Zinkoxyd von allen fremden Beimischungen reinigt, und es alsdann in einem Destillationsgefäss von Porzellan reducirt.

Das Zink hat eine blaulich weisse Farbe und starken Glanz. Es schiesst unter langsamer Abkühlung in Gruppen von 4seitigen oder flachen 6seitigen Prismen an. Es lässt

sich kaum biegen, sondern zerspringt mit einem krystallinischen Bruche. Reines Zink lässt sich bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft zu dünnen Blechen ausschmieden, ohne an den Kanten zu bersten, wobei es bis $1/_{20}$ an Dichtigkeit zunimmt. Das im Handel gewöhnlich vorkommende Zink ist nicht so geschmeidig und bricht leicht bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft; aber bei der Hitze von kochendem Wasser, und einige Grade darüber bis zu $+150^{\circ}$, lässt es sich schmieden, zu dünnen Scheiben walzen, zu sehr feinem Drathe ziehen u. s. w., und man hat durch diese Dehnbarkeit in der erhöhten Temperatur das Zink zu recht wichtigen ökonomischen Bedürfnissen anwenden können. Bei $+205^{\circ}$ wird es wieder spröde, und es kann in einem bis zu diesem Grade erhitzten eisernen Mörser zu Pulver gestossen werden. Der Schmelzpunkt des Zinks, da er höher ist als der Kochpunkt des Quecksilbers, ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt und wird verschieden angegeben. Daniell giebt ihn zu $+412^{\circ}$ an. Nach demselben entzündet sich das Zink bei $+505^{\circ}$. Es verbrennt dann mit einer stark leuchtenden Flamme und einem dicken weissen Rauch, welcher gebildetes Zinkoxyd ist. In der Weissglühhitze geräth es in's Kochen und destillirt über. — Das spec. Gewicht des geschmolzenen Zinks ist 6,862, und das des geschmiedeten soll bis auf 7,215 steigen. Das Zink hat eine eigene Weichheit, indem es in den Feilen und an der Schneide der Meissel, womit es gearbeitet wird, sitzen bleibt, welches bei dem weit weicheren Blei nicht statt findet. Kupfer hat auch diese Eigenschaft, aber in weit geringerem Grade, und Messing, welches aus Zink und Kupfer besteht, hat sie nicht. Die Ursache der grösseren Sprödigkeit des gewöhnlichen Zinks, im Vergleich mit dem destillirten, scheint darin zu liegen, dass sich die fremden Gemengtheile zwischen den Krystallen des reinen Zinks befinden und ihren Zusammenhang vermindern; denn wenn man z. B. Chlorsilber mit geschmolzenem, krystallinischen Zink und Wasser zerlegt, so wird nur das reine Zink aufgelöst, und in demselben Grade fallen kleine schwarze Krystalle ab, die Legirungen von Zink mit fremden Metallen sind.

Das Zink hat bei einer höheren Temperatur eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff, welche diejenige der meisten

andern Metalle, die auch durch dasselbe reducirt werden, überwiegt. In der gewöhnlichen Temperatur der Luft zersetzt es nicht das Wasser, wenn die Luft ausgeschlossen ist; aber wenn Zinkfeilspähne mit Wasser durchfeuchtet und sich selbst überlassen werden, so nimmt die Masse nach einiger Zeit eine dunkele Farbe an, schwillt auf, entwickelt Wasserstoffgas mit sichtbarem Aufbrausen, und wird endlich in ein hellgraues Oxyd verwandelt. Das Zink zersetzt in der Glühhitze Wasserdämpfe, wird mit Entwickelung von Wasserstoffgas fast in allen Säuren aufgelöst, und schlägt fast alle geschmeidigen Metalle, selbst Eisen und Nickel nicht ausgenommen, aus ihren Auflösungen metallisch nieder. Um aber die beiden letzteren Metalle zu fällen, müssen ihre Auflösungen neutral und concentrirt sein und in einem verschlossenen Gefässe mit dem Zink erwärmt werden. Von den ungeschmeidigen Metallen werden Antimon, Tellur, Arsenik und Wismuth durch Zink reducirt und niedergeschlagen. Mehrere von den Metallen, die vom Zink nicht reducirt werden, fällt es als Oxyde, während das Zink auf Kosten des Wassers und der Luft oxydirt wird, und das Zinkoxyd, als die stärkere Base, das vorher aufgelöste Oxyd niederschlägt.

Das Atom des Zinks wiegt 403,226 und wird mit Zn bezeichnet.

Zinkoxyde. Das Zink hat drei bekannte Oxydationsstufen. *1. Zinksuboxyd.* Es wird an der Oberfläche des metallischen Zinks gebildet, wenn es lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt, oder wenn Zink lange in einer höheren Temperatur gehalten wird, die jedoch diejenige, wobei das Metall schmilzt, nicht übersteigen darf, oder auch wenn Zink lange unter Wasser liegt. Dasselbe ist schwarzgrau, so lange es nass ist, aber bei dem Trocknen wird es hellgrau. Es bildet gewöhnlich eine dünne Rinde, die nicht zunimmt, nicht weiter von der Luft verändert wird, hart ist und stärker, als das Metall selbst, sowohl der mechanischen als chemischen Einwirkung anderer Körper widersteht. Ein auf der Oberfläche hinreichend suboxydirtes Stück Zink löst sich äusserst langsam in Säuren und erst in der Siedhitze auf. Es ist dieses Zinksuboxyd dasselbe, welches bei dem Gebrauch der elektrischen Säule so viele Schwierigkeiten

bei dem Scheuern der angewandten Platten verursacht. Man erhält es auch, nach **Dulong**, wenn oxalsaures Zinkoxyd in Destillationsgefässen erhitzt wird, wobei sich ein Gemenge von kohlensaurem Gas und Kohlenoxydgas entwickelt, und das Suboxyd in der Retorte zurückbleibt. Man hat behauptet, dass dieses Oxyd nicht existire, und dieses dadurch beweisen wollen, dass es in den meisten Fällen, bei der Einwirkung der Säuren, in Zinkoxyd, welches sich sogleich auflöst, und in metallisches Zink, welches mit Entwickelung von Wasserstoffgas aufgenommen wird, zerfällt. Aber dieses Verhalten, sich durch Einwirkung der Säuren in Oxyd und Metall zu scheiden, ist eine Eigenthümlichkeit der Suboxyde.

2. *Zinkoxyd.* Es entsteht theils bei der Auflösung des Zinks in mit Wasser vermischten Säuren, wobei das Wasser zersetzt und Wasserstoffgas entwickelt wird, und worauf das Zinkoxyd mit Alkali gefällt werden kann, theils durch Verbrennen des Zinks in offenen Gefässen. Diese letztere Operation wird am leichtesten auf die Art verrichtet, dass man einen grösseren Tiegel etwas geneigt stellt, ihn bis zum Weissglühen erhitzt, und darauf nach und nach kleinere Stücke Zink hineinwirft, die sich entzünden und zu Zinkoxyd verbrennen. Ein Theil des Zinkoxyds geht in Dampfgestalt fort, aber eine bedeutende Menge bleibt als eine weissgelbe Wolle zurück, die man von Zeit zu Zeit vom Metall absondert, um dem Sauerstoff freieren Zugang zu verschaffen. Wenn eine gewisse Menge Oxyd sich angesammelt hat, wird es mit einer eisernen Kelle vom Metall abgenommen, bevor neues Zink eingelegt wird. Trägt man es sogleich an einen dunklen Ort, so leuchtet es eine halbe Stunde lang, oder etwas länger, mit einem bläulichen Schein. Das erhaltene Zinkoxyd enthält bisweilen Theile von unverändertem Metall, von welchen es durch Schlämmen in Wasser befreit werden muss. Will man aus dem im Handel vorkommenden schwefelsauren Zinkoxyd reines Oxyd bereiten, so löst man das Salz in seinem 6fachen Gewicht warmen Wassers auf, und digerirt es so lange mit gekörntem Zink, bis eine herausgenommene Probe von Schwefelwasserstoffgas nicht mehr mit brauner oder gelber Farbe gefällt wird. Auf diese Weise werden Kupfer und Cadmium entfernt. Nun bleibt aber noch eine nicht unbedeutende Menge schwefel-

sauren Eisenoxyduls zurück, dessen Basis in Oxyd verwandelt werden muss. Diess geschieht durch Digestion mit einer Auflösung von chlorigsaurem Natron, die man zumischt. Das Eisen ist völlig oxydirt, wenn eine herausgenommene Probe nicht mehr durch rothes Cyaneisenkalium gebläut wird. Alsdann wird das Eisenoxyd mit kohlensaurem Natron ausgefällt, welches man nach und nach unter Umrühren der Flüssigkeit so lange zusetzt, bis man sieht, dass das Alkali endlich nur Zinkoxyd niederschlägt. Die Flüssigkeit wird nun mit dem zinkoxydhaltigen Niederschlag digerirt. Ist sie eisenfrei, so wird eine Probe davon durch Ammonium-Sulfhydrat weiss gefällt. Alsdann wird die Auflösung filtrirt und siedend mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, welches man in geringem Ueberschuss zusetzt, und mit welchem Ueberschuss der Niederschlag eine Weile gekocht wird, um ihn von aller Schwefelsäure zu befreien, die als basisches Salz darin enthalten sein kann. Eine Probe, dass das Oxyd nun rein sei, ist die, dass es ohne Rückstand von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wird. Es wird gut ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Manches schwefelsaure Zinkoxyd enthält schwefelsaure Talkerde. Diese Erde lässt sich dabei nicht abscheiden, sondern bleibt dem Zinkoxyd beigemengt, welches sich dann nicht ohne Rückstand in kohlensaurem Ammoniak auflöst. Deshalb hat man sich vorher zu überzeugen, ob nicht das anzuwendende Zinksalz schwefelsaure Talkerde enthalte.

Das reine Zinkoxyd ist weiss; beim Erhitzen wird es citrongelb, beim Erkalten aber wieder weiss. Ist das Zinkoxyd eisenhaltig, so bleibt es mehr oder weniger gelblich. Indessen ist die gelbliche Farbe nicht immer ein Beweis der Unreinheit des Zinkoxyds. Sie ist auch dem reinen Oxyd eigenthümlich, sobald es sich, zufolge der Bereitungsweise, einigermaassen in zusammengesintertem Zustande befindet, in welchem Falle es stets gelb, aber gewöhnlich rein blassgelb ist. Das krystallisirte Zinkoxyd ist stets gelb. Es bildet sich bisweilen bei Arbeiten im Grossen, wo viel Zink in den Rauchfang abdampft. Es bildet dann öfters gelbe, durchscheinende oder undurchsichtige, kurze sechsseitige Prismen mit gerade angesetzter Endfläche. Nach Haldat bildet sich beim Glühen von Zink in Wasserdämpfen Zinkoxyd,

theils in Gestalt von unregelmässigen, zusammengesinterten gelben Massen, theils in durchscheinenden, honiggelben, rhomboëdrischen Krystallen. Becquerel bekam das Zinkoxyd in sechsseitigen Nadeln krystallisirt, als er Zinkoxyd, auf ähnliche Weise wie beim Kupferoxyd angeführt wurde, mit Kalihydrat behandelte. Das beim Verbrennen von Zink in der Luft sich bildende Zinkoxyd ist schneeweiss, flockig, leicht und zwischen den Fingern leicht vertheilbar. Zuweilen, wenn brennendes Zink plötzlich verlischt, findet man eine feine, leichte, wollige Masse, welche die Gestalt der verlöschenden Flamme beibehalten hat. Wegen seiner flockigen Beschaffenheit wurde solches Zinkoxyd früher auch *Lana philosophica* genannt; ein anderer älterer Name dafür war *Nihilum album*. Unter dem Namen *Tutia* und *Pompholix* fand man früher in den Apotheken unreine, zusammengesinterte Arten von Zinkoxyd, die sich bei der Messingbereitung im Ofen absetzen.

Das Zinkoxyd wird in kaustischen Alkalien aufgelöst; die Auflösung giebt nach dem Abdampfen eine weisse, glänzende Salzmasse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht; das Oxyd wird übrigens auch sowohl von kaustischem als von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst. Metallisches Zink wird nur langsam mit Gasentwickelung aufgelöst, wenn es mit kaustischen Alkalien, besonders mit kaustischem Ammoniak, digerirt wird. Eine gesättigte Auflösung von Zinkoxyd in concentrirtem kaustischen Ammoniak wird durch Zusatz von Wasser zum Theil niedergeschlagen. Von den wässerigen Auflösungen der alkalischen Erden, welche das Zinkoxyd mit dem Ammoniak theilen, wird es ebenfalls gefällt. Zinkoxyd hat zur Thonerde eine so grosse Verwandtschaft, dass, wenn eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak und eine gesättigte Auflösung von Thonerde in kaustischem Kali gemischt werden, sich eine Verbindung der Erde mit dem Zinkoxyd niederschlägt, die aber durch einen Ueberschuss von einem oder dem anderen Alkali wieder aufgelöst wird. Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieser beiden Erden in regelmässigen Octaëdern krystallisirt vor. Sie hat nach Gahn, der sie entdeckte, den Namen Gahnit erhalten. Von einer höheren Temperatur wird sie nicht verändert, und ist härter als der grössere Theil anderer Mineralien. Die Thon-

erde enthält in dieser Verbindung 3 Mal so viel Sauerstoff als das Zinkoxyd, sie besteht also aus 1 Atom Zinkoxyd und 1 At. Thonerde, $\dot{Z}n\,\dddot{Al}$. Wird eine Auflösung von Chlorzink mit kaustischem Kali niedergeschlagen, so erhält man ein weisses, voluminöses Präcipitat, welches Zinkoxydhydrat ist, und welches bei der Destillation sein Wasser abgiebt. Nach Schindler kann das Zinkoxydhydrat krystallisirt erhalten werden, wenn Zink mit einem Stück Eisen zusammengebunden und einige Zeit lang in kaustischem Ammoniak liegen gelassen wird. Unter Wasserstoffgas-Entwickelung löst sich Zinkoxyd im Ammoniak auf, und nach einiger Zeit findet man sowohl das Zink, als die innere Seite des Glases mit einer Kruste von kleinen, durchsichtigen Krystallen überzogen, welche, nach Schindler, kein Ammoniak enthalten und aus 81,62 proc. Zinkoxyd und 18,36 Wasser, $\dot{Z}n\,\dot{\text{H}}$, bestehen.

Im Zinkoxyd sind 100 Th. Metall mit 24,8 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält 80,13 proc. Metall und 19,87 proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Zink und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Z}n$, sein Atom wiegt 503,226.

3. Zinksuperoxyd. Nach Thénard bildet es sich, wenn gallertartiges Zinkoxydhydrat mit einer Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser, die ihr 7- bis 8faches Volumen Sauerstoff enthält, übergossen und umgeschüttelt wird. Die Auflösung muss im Ueberschusse zugesetzt sein. Uebrigens sind hier dieselben Vorsichtsmaassregeln zu beobachten, wie beim Superoxyd des Kupfers. Das Zinksuperoxyd ist weiss, aber neigt sich bei dem geringsten Eisengehalt in's Gelbe, ist in Wasser unauflöslich, ohne Geschmack oder Geruch, zersetzt sich von selbst, wenn es in nassem Zustande aufbewahrt, oder wenn es erwärmt wird. Die Säuren zersetzen es, lösen das Zinkoxyd auf und bilden wieder Wasserstoffsuperoxyd. Seine quantitative Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bestimmt.

Zinksulfuret. Die Existenz eines Schwefelzinks wurde früher lange bestritten, von mehreren Chemikern sogar gänzlich geläugnet. Die Ursache davon scheint theils darin zu liegen, dass die Verbindung auf dem trockenen Wege erst bei einer so hohen Temperatur geschieht, dass man den Schwefel vom Zink abdestilliren kann, ohne dass sie auf

einander wirken, und theils darin, dass die gewöhnlichen Charaktere der Schwefelmetalle dem Schwefelzink gänzlich fehlen. Es hat sich jedoch bei späteren Versuchen gezeigt, dass sich beide Körper verbinden können, aber unter einer so heftigen Entwickelung von Wärme, dass die Masse explodirt. Ein Gemenge von Zinkspähnen und Zinnober, welches in einer Retorte rasch und stark erhitzt wurde, sah ich mit einer ähnlichen Heftigkeit, wie brennbare Körper mit Salpeter, detoniren; das Quecksilber wurde dabei abgeschieden und destillirte über. Bei einer niedrigeren Temperatur sublimirt der grössere Theil des Zinnobers unverändert ab. Erhitzt man ein Gemenge von Zinkspähnen mit Fünffach-Schwefelkalium, so detonirt das Zink mit einer explosionsartigen Heftigkeit. Auch durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel, oder von wasserfreiem schwefelsauren Zinkoxyd mit Kohle erhält man Schwefelzink.

Das künstlich dargestellte Schwefelzink ist ein strohgelbes, leichtes, voluminöses Pulver, welches von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur sehr langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst wird. Nach Berthier wird es von einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser ohne Gasentwickelung aufgenommen. Bei sehr hoher Temperatur ist es in verschlossenen Gefässen schmelzbar.

Das Schwefelzink kommt natürlich vor und wird in der Mineralogie Blende genannt. Nächst dem Galmei ist es das häufigste Zinkerz. Die Blende ist gewöhnlich krystallisirt, in Formen des regulären Systems. In ganz reinem Zustand sind die Krystalle blass schwefelgelb und durchsichtig; gewöhnlicher sind sie braun oder schwarz. Ihr spec. Gewicht ist 4. Bei hüttenmännischen Arbeiten setzt sich bisweilen in den Rauchfängen künstlich gebildetes Schwefelzink in blättrig krystallinischen Massen ab, welches von der krystallisirten Blende nicht zu unterscheiden ist. Die Blende wird durch Rösten nur langsam oxydirt, und von anderen Säuren, als Königswasser, wenig angegriffen.

Die Schwierigkeit, das Zink mit Schwefel zu verbinden, veranlasste zu einer vormals angewandten und vielleicht nicht ganz unvortheilhaften Methode, Zink ohne Destillation im Grossen zu reinigen. Dieses geschah so, dass man in einem Tiegel das Zink schmolz, und mit einem hölzernen Spatel

ein Gemenge von Schwefel mit Fett einmengte, wodurch man Blei, Arsenik und Kupfer mit Schwefel zu verbinden beabsichtigte, ohne das Zink dabei anzugreifen.

Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelzink, wenn man durch eine gesättigte Auflösung von Zink in einer Säure einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet, wobei sich ein Theil des Zinks niederschlägt, bis seine Auflösung in einem gewissen Grade sauer geworden ist. Die Essigsäure jedoch macht hiervon eine Ausnahme, indem essigsaures Zinkoxyd vollständig zersetzt wird. Leitet man, nach Schindler, Schwefelwasserstoffgas längere Zeit äusserst langsam durch ein aufgelöstes Zinkoxydsalz, so bildet sich eine blättrig krystallinische Masse, welche aus 1 Atom Schwefelzink und 1 At. Wasser bestehen soll. Vollkommen wird stets das Zink als Schwefelmetall niedergeschlagen, wenn ein Zinksalz mit einem Sulfhydrat vermischt wird. Es bildet einen weissen Niederschlag, welcher im überschüssigen Fällungsmittel und in kaustischem Kali unlöslich ist, und von concentrirter Chlorwasserstoffsäure nur schwer aufgelöst wird. In einem luftfreien Gefässe erhitzt, sintert er zusammen, giebt ein wenig Wasser und wird blassgelb.

Das Zinksulfuret ist eine starke Schwefelbase. Nach Berthier verbindet es sich im Schmelzen mit kohlensaurem Kali. Aus einem Gemenge von 6 Th. gepulverter Blende, $5\frac{1}{3}$ Th. kohlensaurem Kalk und 1 Th. Kohlenpulver erhält man beim Erhitzen in einem geeigneten Gefässe das Zink reducirt.

Im Schwefelzink sind 100 Th. Metall mit 49,9 Th. Schwefel verbunden; oder es enthält 66,72 proc. Zink und 33,28 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Zink und 1 At. Schwefel, $\acute{Zn}$, sein Atom wiegt 604,391.

Nach Kersten bildet sich bei einem gewissen Schmelzprozess zu Freiberg eine blättrig oder nadelförmig krystallisirte schwefelgelbe Verbindung, die aus 1 Atom Zinkoxyd und 4 At. Schwefelzink $\dot{Zn} + 4\acute{Zn}$ bestehen soll.

Phosphorzink. Es wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es gleicht dem Blei an Farbe und Glanz, ist etwas dehnbar und riecht nach Phosphor, wenn es gefeilt wird. Eine sublimirte, silberweisse, im Bruch glasige, metallisch-glänzende Masse, die erhalten wird, wenn ein Gemenge von 6 Th.

Zinkoxyd, 6 Th. Phosphorsäure und 1 Th. Kohlenpulver in einer Retorte einer heftigen Hitze ausgesetzt wird, hielt man für Phosphor-Zinkoxyd. Da man es auch erhält, wenn 2 Th. Zink und 1 Th. Phosphor in einer beschlagenen gläsernen Retorte zusammen destillirt werden, so ist es wahrscheinlich, dass dieses Sublimat mit Phosphor völlig gesättigtes Phosphorzink ist. Bei dem zuletzt angeführten Verfahren erhält man zugleich ein rothes Sublimat, welches nicht näher untersucht worden ist. Nach H. Rose erhält man Phosphorzink in Gestalt eines schwarzen, in Chlorwasserstoffsäure unlöslichen Pulvers, wenn Chlorzink in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Die Zersetzung geht nur langsam vor sich, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäuregas.

In welchem Grade das Zink mit *Kohlenstoff* verbunden werden kann, ist unbekannt, aber das im Handel vorkommende Zink ist beinahe immer damit verunreinigt. Kohlenzink mit mehr Kohle wird erhalten, wenn Cyanzink in Destillationsgefässen erhitzt wird. Es ist ein schwarzes Pulver, welches, auf glühende Kohlen geworfen, sich entzündet, mit Flamme brennt und Zinkoxyd zurücklässt. — Man behauptet, Zink könne sich in Wasserstoffgas auflösen; aber es ist wahrscheinlich, dass das, was man für Zink hielt, Arsenik gewesen ist, womit selbst das destillirte Zink verunreinigt sein kann.

Zinklegirungen. Das Zink lässt sich mit *Kalium* und *Natrium* leicht zusammenschmelzen; die Verbindung gleicht, dem Ansehen und dem Verhalten nach, den Verbindungen dieser Metalle mit Antimon und mit Wismuth.

Selen verbindet sich mit Zink eben so schwer wie Schwefel. Werden Selen und Zink in Destillationsgefässen zusammen erhitzt, so breitet sich das Selen über die Oberfläche des Zinks aus, welches davon gleichsam amalgamirt wird; aber unter fortgesetzter Hitze destillirt das Selen ab, und lässt das Zink, mit einem citrongelben Ueberzuge bedeckt, zurück. Dieser Ueberzug ist Selenzink. Wird glühendes Zink von Selen in Dampfgestalt berührt, so geschieht die Verbindung mit Explosion, und die inwendige Seite des Gefässes überzieht sich mit einem citrongelben Pulver. Wird pulverförmiges Selenzink kalt mit verdünnter Salpetersäure behandelt, so löst sich das Zink auf, und das Selen bleibt,

in Form eines rothen Pulvers, zurück, welches von erwärmter Säure ebenfalls aufgelöst wird.

Zink und *Tellur* verbinden sich unter heftiger Wärmeentwickelung; die Verbindung ist grau, metallglänzend, porös, im Bruch krystallinisch, schwer schmelzbar, in verdünnter Schwefelsäure und in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unlöslich.

Dieselben Umstände, welche der leichten Verbindung des Zinks mit Schwefel im Wege stehen, erschweren auch die Verbindung desselben mit *Arsenik*. Diese ist grau und spröde. Mit *Antimon* giebt es eine ähnliche Verbindung.

Von den Verbindungen des Zinks mit den edlen Metallen habe ich bei diesen schon gesprochen.

Mit *Quecksilber* verbindet es sich leicht zu einem Amalgam. 1 Th. Zink mit 2 Th. Quecksilber krystallisirt, wenn es langsam abgekühlt wird. Ein Amalgam von 1 Th. Zink, 1 Th. Zinn und 2 bis 3 Th. Quecksilber, wird zum Bestreichen der Reibezeuge an Elektrisirmaschinen angewendet.

Kupfer und Zink geben das Messing. Man bereitet diese Metallmischung nicht immer durch unmittelbare Zusammenschmelzung beider Metalle, sondern besonders früher auch dadurch, dass Kupfer unter einem Gemenge von Kohle und Galmei erhitzt wird, wobei das Zink reducirt, in Gas verwandelt und von dem Kupfer absorbirt wird. Jetzt macht man indessen das meiste Messing auf die Art, dass Zink und Kupfer unmittelbar zusammengeschmolzen werden, wobei jedoch mit Vorsicht verfahren werden muss, weil die Metalle sich im Augenblick ihrer Verbindung erhitzen, und mit einer Explosion umhergeschleudert werden, wenn sie die Schmelzhitze des Kupfers erreichen. Instrumentenmacher behaupten, dass das auf letztere Art bereitete Messing weniger dicht und für genauere Arbeit weniger passend sei. 2 bis 3 Th. Kupfer auf 1 Th. Zink geben gewöhnliches Messing von einer hellgelben Farbe. In gewöhnlicher Temperatur kömmt es dem Kupfer an Geschmeidigkeit nahe; aber in der Glühhitze ist es spröde, und es schmilzt bei einer niedrigeren Temperatur, als das Kupfer. Das eigenthümliche Gewicht der Metallmischung ist ungefähr $^1/_{10}$ grössser, als es nach der Berechnung ausfallen sollte. Wird die Oberfläche von Messing mit kaustischem Ammoniak gewaschen, so wird sie weiss, weil

weil das Kupfer vom Alkali eher oxydirt und aufgelöst wird, als das Zink, welches zurückbleibt; und wäscht man sie mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, so löst sich, umgekehrt, das Zink vor dem Kupfer auf und das Messing wird roth. Gleiche Theile Zink und Kupfer, oder 1 Th. des ersteren und 4 Th. des letzteren, geben eine tiefere gelbe Metallmischung, die dem Golde ähnlich ist und deswegen Similor genannt wird. Dieselbe ist geschmeidig, selbst in der Glühhitze, und wird es noch mehr durch Zusatz von etwas Gussstahl. Mehrere andere Mischungen von Zink und Kupfer kommen unter den Namen Tomback, Pinschbeck u. s. w. vor. Bei dieser Gelegenheit verdient eine in England gebräuchliche Methode, die Oberfläche des Kupfers in Messing zu verwandeln, und auf diese Weise eine Art von unächter Vergoldung hervorzubringen, bemerkt zu werden. Dieses geschieht auf die Art, dass 1 Th. Zink und 12 Th. Quecksilber mit Chlorwasserstoffsäure, rohem Weinstein und Wasser gekocht werden. In diese Flüssigkeit wird das Kupfer, dessen Oberfläche vorher mit Salpetersäure gereinigt worden ist, eingetaucht. Es lässt sich nicht so leicht erklären, durch welche Verwandtschaft das Kupfer hier in einer der gewöhnlichen entgegengesetzten Ordnung das Zink niederschlägt; dieselbe scheint jedoch die Folge eines elektrischen Prozesses zu sein, welcher durch die Anwesenheit des Quecksilbers in der Auflösung erregt wird.

Eine Mischung von 16 Th. Kupfer, 1 Th. Zink und 7 Th. Platin, soll, nach Cooper, ein Messing geben, welches dem 16karätigen Gold so ähnlich ist, dass es mit Vortheil zu Verzierungen angewandt werden kann. Es ist sehr geschmeidig, kann zu feinen Blättern geschlagen und zu feinem Drathe gezogen werden, wenn es eisenfrei ist; aber $1/2000$ Eisen benimmt demselben einen bedeutenden Theil seiner Geschmeidigkeit. In der Luft verändert es sich nicht und wird von gewöhnlichem Scheidewasser nicht angegriffen, wenn dieses nicht bis zum Kochen erhitzt wird. Bei seiner Bereitung wird zuerst Kupfer und Platin, unter einer Bedeckung von Kohlenpulver und mit Borax als Fluss, zusammengeschmolzen. Hierauf werden sie aus dem Feuer genommen, und das Zink zugesetzt, wobei man die Masse umrührt.

Zink vermehrt die Härte des *Bleis* und macht es geeig-

neter, Politur anzunehmen. Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, und ihre Geschmeidigkeit behalten, auch wenn die Menge des Zinks doppelt so gross als die des Bleis ist.

Zink und *Zinn* geben eine weniger dehnbare, aber harte und klingende Metallmischung. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung von Zink und Zinn bei +204°. Die Verbindung, welche keinen Ausscheidungspunkt hat, besteht aus 1 Atom Zink und 6 At. Zinn. Wird eines dieser Metalle in einem anderen Verhältnisse zugesetzt, so entsteht sogleich ein Ausscheidungspunkt, welcher um so höher liegt, je mehr von einem der Metalle zugesetzt wird. — Zink soll in dem Pewter der Engländer enthalten sein.

Zink und *Wismuth* hat man nicht mit einander verbinden können.

Schon bei der Lehre von den Metalllegirungen im Allgemeinen habe ich die Versuche der Gebrüder Svanberg über Legirungen von Zinn, Blei und Wismuth angeführt, welche, gleich den aus zwei Metallen bestehenden Gemischen bei Rudberg's Versuchen, einen unveränderlichen Erstarrungspunkt, und je nach ungleichen Proportionen im Gemische, veränderliche Ausscheidungspunkte haben. Der unveränderliche Erstarrungspunkt ist +168°; er gehört einer Verbindung von 1 At. Zink, 2 At. Blei und 9 At. Zinn an, die man sich nach der Formel $ZnSn^3 + 2PbSn^3$ zusammengepaart denken kann.

Das Zink vereinigt sich schwierig mit dem *Eisen* in der Art, dass sich beide in einigermaassen gleichen Quantitäten verbinden; aber schmelzendes Zink löst leicht eine kleine Menge Eisen auf, weshalb alles im Handel vorkommende Zink eisenhaltig ist. Selbst destillirtes Zink, wenn man es mit einem Eisen aus dem Retortenhalse ablöst, wird dadurch eisenhaltig. Solches eisenhaltiges Zink wird, nach der Beobachtung von A. de la Rive, in verdünnten Säuren vielmal rascher als ein eisenfreies Zink aufgelöst. Runge hat gezeigt, dass dabei das Eisen so ausgezeichnet dazu beitrage, das Zink zur Auflösung zu disponiren, dass, wenn in einer Lösung von kaustischem Kali ein Stück Eisen in leitende Berührung mit Zink gesetzt wird, dieses sich ungefähr 12mal rascher auflöst, als wenn es unter gleichen Umständen mit

Platin in Berührung gesetzt ist. — In den eisernen Gefässen, welche auf den Zinkhütten zum Zusammenschmelzen und nachherigen Giessen des überdestillirten Zinks in Tafelform gebraucht werden, bilden sich warzenförmige Auswüchse, die viel schwerer schmelzbar sind als Zink, und, nach Berthier, aus 94,76 Th. Zink, 5,00 Th. Eisen und 0,24 Th. Kohle bestehen. — Auf die Verbindung dieser Metalle komme ich beim Eisen zurück.

Das Zink wird theils zur Bereitung von Messing, theils, in Form von gewalzten Blechen, zu demselben Zwecke wie Blei- oder Kupferbleche angewendet. Einige Versuche, die man in späteren Zeiten gemacht hat, es zu Kochgefässen und anderen Küchengeräthen anzuwenden, sind nicht zum Vortheil des Zinks ausgefallen, weil das Metall von freier Säure sogleich angegriffen wird. Seiner Anwendung bei wissenschaftlichen Untersuchungen, zum Hervorbringen elektrischer Erscheinungen, habe ich schon bei der Elektricität erwähnt.

Als Heilmittel werden die Salze und das Oxyd des Zinks, sowohl äusserlich als innerlich, sehr häufig angewandt. Zinkpräparate sind, innerlich genommen, stärkende, zusammenziehende antispasmodische Mittel von grosser Wirksamkeit. Schwefelsaures Zinkoxyd ist bei Vergiftungen ein zuverlässiges und schnellwirkendes Brechmittel, und wird, nach Umständen, in Dosen von 15 bis 60 Gran gegeben. Aeusserlich bedient man sich theils des Zinkoxyds, theils der Auflösungen von schwefelsaurem Zink, theils der Pflaster von Zinkoxyd mit Bleipflaster, als trocknender, stärkender und zusammenziehender Mittel.

16. Nickel. (*Niccolum.*)

Das Nickel ist eines der weniger verbreiteten Metalle. Seine Verbindung mit Arsenik, der sogenannte Kupfernickel, ist das am häufigsten vorkommende Nickel-Mineral. Selten findet es sich in Verbindung mit Schwefel oder als arseniksaures Nickeloxyd. In Schweden ist es, nach Gahn, unter anderen auf der Kupfergrube Kuso bei Fahlun in einem dichten Schwefelkies vorgekommen. Ausserdem macht es einen höchst selten fehlenden Bestandtheil im Meteoreisen aus. Die kupferartige Farbe, welche das Arseniknickel besitzt,

und die dadurch veranlassten, aber ungünstig ausgefallenen Versuche, daraus Kupfer zu gewinnen, sollen zu dem Namen Kupfernickel, den ihm die deutschen Bergleute gaben, Veranlassung gegeben haben. Im J. 1751 entdeckte der bekannte schwedische Mineraloge Cronstedt, dass der Kupfernickel ein eigenthümliches Metall enthalte, welches er Nickel nannte, welche Entdeckung später durch Bergman's vielfache und sorgfältig ausgeführte Versuche bestätigt wurde.

Erst in neuerer Zeit hat man angefangen, dieses Metall aus seinem Erze fabrikmässig darzustellen. Seine Darstellung ist aber mehr der Gegenstand einer chemischen Fabrik, als eines metallurgischen Prozesses. Man hat dazu eine Menge Vorschriften gegeben, von denen die meisten nur unvollkommen dem Zwecke entsprechen. Die Darstellung von reinem Nickel zerfällt in zwei Abschnitte: *a*) in die Abscheidung des Arseniks, und *b*) in die Entfernung der basischen Metalle, unter denen namentlich sein beständiger Begleiter, das Kobalt, nur schwierig vollkommen abzuscheiden ist.

Als Material zur Gewinnung des Nickels nimmt man entweder Kupfernickel, der besonders von Schneeberg in Sachsen und Richelsdorf in Hessen erhalten wird, oder ein auf den Blaufarbewerken fallendes Hüttenprodukt, die sogenannte Kobaltspeise, welche gleich dem Kupfernickel aus Arsenik und Nickel besteht, und wie dieser, mehrere andere Metalle zufällig beigemischt enthält. Das gepulverte Erz wird geröstet, zuerst allein, alsdann mit Zusatz von Kohlenpulver, bis, nach wiederholtem Herausnehmen und genauem Mengen mit Kohlenpulver, und nach erneuertem Rösten, keine Arsenikdämpfe aus der Masse mehr emporsteigen. Je vollständiger dieses geschieht, um so weniger Arsenik hat man nachher abzuscheiden. Dieses kann auf mehrerlei Art geschehen. Ich werde die verschiedenen Methoden hier anführen, weil in einem Falle die eine, und im andern die andere besser passt.

1. Man löst das geröstete Gemenge in concentrirter Chlorwasserstoffsäure auf, filtrirt, dampft zur Trockne ab, und erhitzt die Masse beinahe bis zum Glühen. Das von dem gerösteten Erze zurückgehaltene Arsenik wird als Arseniksäure in die Auflösung aufgenommen. Durch Verjagen

der überschüssigen Säure werden die arseniksauren Metallsalze in Wasser unauflöslich, welches also arsenikfreies Chlornickel auflöst. Enthielt das Erz viel Eisen, so ist der unaufgelöste Theil arseniksaures Eisenoxyd, und der aufgelöste ist eisenhaltig. Enthielt es im Gegentheil wenig Eisen, so dass kein Eisen dem aufgelösten Salze folgt, so enthält das unaufgelöste auch Nickel, und davon um so mehr, je mehr Arsenik man bei dem Rösten zurückgelassen hat.

2. Das geröstete Erz wird in einem Tiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und bei einem gelinden Feuer erhitzt, welches nicht bis zum Glühen gehen darf, so dass der Ueberschuss der Schwefelsäure abdampfen kann. Das schwefelsaure Salz wird in Wasser aufgelöst, mit schwefelsaurem Kali versetzt und zum Krystallisiren abgedampft. Das Salz, welches nach Proust's und Richter's Versuchen keine Spuren von Arsenik enthält, ist ein Doppelsalz von Kali mit Nickeloxyd und Schwefelsäure. Um das zeitraubende und der Gesundheit nachtheilige Rösten zu vermeiden, hat Thomson vorgeschlagen, das Nickelerz in einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure aufzulösen, wobei ein Theil des Arseniks, während der Abkühlung der Auflösung, in Form von arseniger Säure anschiesst. Man setzt schwefelsaures Kali zu und bringt das so eben erwähnte Doppelsalz hervor, aber man muss dieses Salz nicht als von den beigemischten, basischen Metalloxyden befreit ansehen, die mit schwefelsaurem Kali Doppelsalze geben, welche an Form und Zusammensetzung von ganz gleicher Beschaffenheit mit dem Nickelsalze sind, von dessen Krystallen sie mechanisch eingemengte Theile ausmachen.

3. Das geröstete Erz wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, worauf salpetersaures Eisenoxyd zugesetzt, und die Auflösung nachher mit kaustischem Ammoniak gesättigt wird, welches man in kleinen Portionen zusetzt. Man erhält dabei erst einen weissen und dann einen rothbraunen Niederschlag. Das erste ist arseniksaures Eisenoxyd, und letzteres Eisenoxyd oder wenigstens basisches arseniksaures Eisenoxyd. Sollte, statt des rothen, ein grüner Niederschlag nach dem weissen erhalten werden, so schlägt sich arseniksaures Nickeloxyd nieder, und dann muss mehr von dem Eisensalze zugesetzt werden. Nachdem das meiste Eisenoxyd niederge-

schlagen ist, wird die letzte Portion durch Kochen der Flüssigkeit als basisches salpetersaures Eisenoxyd abgeschieden. Diese Methode ist im Wesentlichen von Berthier vorgeschrieben worden.

4. Das geröstete und stark durchglühete Erz wird in Salpetersäure aufgelöst, und darauf die Auflösung mit Alkali neutralisirt, bis sich ein Niederschlag zu zeigen anfängt. Es wird dann eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd, so lange sich etwas niederschlägt, zugetropft, wobei basisches arseniksaures Bleioxyd und arseniksaures Eisenoxyd zusammen gefällt werden, während dass die Auflösung von freier Essigsäure, welche diese Salze nicht aufgelöst zu halten vermag, sauer wird. Aus der niedergeschlagenen Auflösung wird der Ueberschuss von Bleioxyd durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas abgeschieden. Hierbei ist zu bemerken, dass das salpetersaure Bleioxyd statt des essigsauren nicht angewandt werden kann, weil der ganze Gehalt von Arseniksäure aus der durch freie Salpetersäure sauren Auflösung nicht niedergeschlagen wird.

5. Man reibt das ungeröstete Erz zum groben Pulver, und legt es in einen kleinen Destillationsapparat, durch welchen ein Strom von Chlorgas langsam geleitet wird. Wenn das Pulver sehr gelinde erhitzt wird, so bildet sich Chlorarsenik (und Chlorschwefel, wenn das Erz auch Schwefel enthält). Diese destilliren über, während arsenikfreie Verbindungen von Chlor mit Nickel, Eisen, Kobalt u. a. in der Retorte zurückbleiben und in Wasser aufgelöst werden können. Diese letztere Methode ist bei analytischen Versuchen besonders zu wählen, wo viele Genauigkeit erfordert wird.

6. Eine sicherere, weniger kostbare und leichter zu bewerkstelligende Methode ist von Wöhler gefunden worden. Man vermischt das ungeröstete und fein gepulverte Erz mit 3 Mal so viel Pottasche und eben so viel Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen Tiegel, anfangs nur gelinde, damit die Masse nicht übersteige, und zuletzt bis zum Rothglühen, so dass sie schmilzt. Die erkaltete Masse wird dann zerschlagen und in Wasser gebracht, welches die Hepar mit allem Arsenik auszieht und ein metallglänzendes, krystallinisches Pulver zurücklässt,

welches vollkommen arsenikfreies Schwefelnickel ist. Nachdem die Flüssigkeit davon abgegossen ist, wird es noch mehrere Male mit frischem, am besten mit heissem Wasser gewaschen, bis endlich das zuletzt abgegossene Wasser nicht mehr hepatisch reagirt. Es ist dabei gar nicht nöthig, das Metallpulver auf ein Filtrum zu bringen, weil es sich wegen seiner Schwere sehr schnell absetzt und so in dem Gefässe selbst leicht ausgewaschen werden kann. Es ist zu bemerken, dass die Masse nicht zu stark erhitzt werden darf, weil sonst das Schwefelnickel zu blättrigen Klumpen zusammensintert, welche etwas von der arsenikhaltigen Hepar mechanisch eingeschlossen enthalten können, und dann schwieriger auszuwaschen sind. Das erhaltene Schwefelnickel löst man in Salpetersäure oder, was wohlfeiler ist, in Schwefelsäure auf, welcher man nach und nach kleine Portionen Scheidewasser zusetzt. Dieses Verfahren beruht darauf, dass Kalium, Nickel und Arsenik in Schwefelverbindungen verwandelt werden, und dass sich alles gebildete Arseniksulfid mit der stärksten Base, dem Schwefelkalium, zu einem in Wasser leicht löslichen Schwefelsalz (Kalium-Sulfarseniat) verbindet, während alles Schwefelnickel aus der geschmolzenen Masse ausgeschieden wird und beim Auflösen derselben in Wasser ungelöst zurückbleibt.

7. Liebig röstet sorgfältig das Nickelerz und vermischt es darauf in einem bleiernen Kessel mit dem halben Gewicht Flussspath und dem 3 bis 3½ fachen Gewicht Schwefelsäure. Hierbei bildet sich ein flüchtiges Fluorarsenik, welches unter einem gut ziehenden Rauchfang ausgetrieben wird, und zwar unter beständigem Umrühren der Masse, damit sie sich nicht am Boden festsetze. Wenn kein Fluorarsenik mehr abraucht, wird die Masse in einem Tiegel bis zur Austreibung aller überschüssigen Schwefelsäure erhitzt, und alsdann das Nickelsalz in Wasser aufgelöst.

Nachdem man nun auf die eine oder andere Weise eine arsenikfreie Nickelauflösung erhalten hat, scheidet man zuerst das Eisen ab. Ist dasselbe als Eisenoxyd darin enthalten, so schlägt man dieses im Kochen mit kohlensaurem Kali nieder, welches man nach und nach zusetzt; es entsteht dabei ein starkes Aufbrausen und es schlägt sich ein basisches Eisenoxydsalz nieder, ehe noch alle freie Säure in der Flüs-

sigkeit gesättigt worden ist. Ist aber das Eisen als Oxydulsalz in der Auflösung enthalten, so muss dieses durch Kochen mit zugesetztem Salpeter und Schwefelsäure völlig in Oxyd verwandelt werden, worauf es wie oben ausgefällt wird. Alsdann wird ein Strom von Schwefelwasserstoffgas durch die Flüssigkeit geleitet, wodurch das Kupfer niedergeschlagen wird. Nach Abscheidung des Schwefelkupfers hat man endlich nur noch Nickeloxyd und Kobaltoxyd in der Auflösung. Zur Abscheidung und Trennung dieser Oxyde hat man drei Methoden, die eine von Philips, die andere von Laugier, und die dritte von Berthier.

a. Die erste von diesen, die besonders anwendbar ist, wenn man grosse Quantitäten Nickel von kleinen Quantitäten Kobalt scheiden soll, besteht darin, dass die Auflösung mit kaustischem Ammoniak gemischt wird, bis die anfangs niedergeschlagenen Metalloxyde sich wieder aufgelöst haben. Die blaue Auflösung wird mit Wasser verdünnt, welches lange genug gekocht hat, um von atmosphärischer Luft wohl befreit zu sein, und in ein Gefäss gegossen, welches zugepfropft werden kann, worauf kaustisches Kali zugesetzt wird, bis man eine bedeutende Quantität eines apfelgrünen Niederschlages erhalten und die Flüssigkeit ihre blaue Farbe verloren hat, worauf das Gefäss zugepfropft und die Flüssigkeit in Ruhe gelassen wird. Die klare Flüssigkeit ist jetzt, nach grösserem oder geringerem Kobaltgehalt, heller oder dunkler roth. Das Klare wird abgegossen, die Masse auf's Filtrum genommen und mit kochendem Wasser gewaschen. Bei dieser Operation wird das Nickeloxyd aus seiner Auflösung in Ammoniak abgeschieden, aber das Kobaltoxyd bleibt zurück. Dieses hat jetzt eine grosse Neigung, in Superoxyd verwandelt zu werden, und schlägt sich dann als ein schwarzes Pulver nieder; deswegen muss man sich des luftfreien Wassers bedienen. Die Auflösung muss auch verdünnt werden, weil in diesem Zustande das Kobaltoxyd weniger leicht höher oxydirt wird. Zum Beweis, dass das niedergeschlagene Nickeloxyd kobaltfrei ist, dient, dass es, in verdünnte Säure gelegt, sich gänzlich auflöst, ohne ein dunkles Pulver zurückzulassen, welches dann Kobaltsuperoxyd ist, von welchem die Auflösung in der Säure durch schnelles Filtriren befreit werden kann, wenn die Säure nicht gar zu

sehr vorwaltet, in welchem Fall das Kobaltsuperoxyd nach einer Weile verschwindet.

b. Laugier's Methode, die am passendsten ist, wenn man viel Kobalt und nur wenig Nickel hat, werde ich beim Kobalt anführen.

c. Berthier's Methode besteht darin, dass man Nickeloxyd und Kobaltoxyd zusammen mit kaustischem Kali fällt, dann auswäscht, und noch feucht mit Wasser anrührt, in welches man dann einen Strom Chlorgas leitet. Das Kobaltoxyd verwandelt sich in Superoxyd, es entsteht Chlornickel, welches sich auflöst, und zugleich chlorsaures Nickeloxyd, wenn die Menge des Kobaltoxyds unzureichend ist, allen Sauerstoff des Nickeloxyds aufzunehmen. War in dem Gemenge das Nickeloxyd vorherrschend, so ist das Kobaltsuperoxyd frei von Nickel, war dagegen das Kobaltoxyd überwiegend, so enthält das Superoxyd nachher zugleich etwas Nickelsuperoxyd.

Aus der Auflösung wird das kobaltfreie Nickeloxyd durch reines oder kohlensaures Alkali gefällt. Will man es zur Darstellung von metallischem Nickel gebrauchen, so digerirt man es mit aufgelöster Oxalsäure, trocknet das erhaltene unauflösliche oxalsaure Nickeloxyd, und glüht es in einem bedeckten Tiegel gelinde, wobei die Oxalsäure, unter Bildung von Kohlensäure, das Oxyd zu Metall reducirt, welches als eine schwammige Masse zurückbleibt. Um das Metall geschmolzen zu erhalten, wird es, unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver, in einem lutirten Tiegel vor dem Gebläse bei dem strengsten Feuer, das man hervorbringen kann, erhitzt, wobei das Glas zur Vereinigung des Metallpulvers als Fluss dient. Richter glaubte gefunden zu haben, das Nickel könne, ohne Zusatz eines brennbaren Körpers, durch blosse Einwirkung einer höheren Temperatur reducirt werden; er erhielt es in der That so reducirt, als er in einem offenen Tiegel Nickeloxyd dem Porzellanofen-Feuer aussetzte, wobei ein Theil des Metalls reducirt und zusammengeflossen erhalten wurde, der übrige Theil des Oxyds aber mit der Masse des Tiegels Schlacke bildete. Wöhler und Liebig haben nachher gezeigt, dass diese Reduction nur eine Folge der Einwirkung des Kohlenoxydgases und im Allgemeinen der unverbrannten gasförmigen Stoffe aus dem Holze ist, welche

in der Luft des glühenden Porzellanofens enthalten sind, und dass keine Reduction statt findet, wenn man die Einwirkung jener Stoffe auf das Oxyd verhindert.

Nicht allein durch Kohle, sondern auch durch Wasserstoffgas ist das Nickeloxyd sehr leicht reducirbar. Wenn die letztere Reduction bei Weissglühhitze geschieht, so bildet das reducirte Metall eine graue, schwach zusammengesinterte Masse; geschieht sie aber bei einer Temperatur, die kaum zum anfangenden Glühen geht, so hat das reducirte Metall, nach dem Erkalten im Wasserstoffgase, die Eigenschaft, sich zu entzünden und zu Nickeloxyd zu verbrennen, so wie es in die Luft gebracht wird. Eine geringe Einmengung irgend einer der eigentlichen Erden, die mit dem Nickeloxyd zugleich gefällt worden ist, bewirkt, dass auch das bei Glühhitze durch Wasserstoffgas reducirte Nickel sich an der Luft entzündet. (Siehe unten die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas.)

Das geschmolzene Nickel, wenn es kobaltfrei ist, hat eine fast silberweisse Farbe, ist in der Luft unveränderlich und sowohl kalt als rothglühend vollkommen geschmeidig, so dass man es in dünne Bleche von $1/100$ Zoll Dicke ausgewalzt, und zu Drath von $1/50$ Zoll Durchmesser ausgezogen hat. Es ist beinahe so strengflüssig wie Mangan. Das eigenthümliche Gewicht des Metalls ist, nach Richter, 8,279, und das des ausgeschmiedeten 8,666. Tupputi fand das eigenthümliche Gewicht des mit Kohlenpulver reducirten Metalls $=$ 8,38, und nach dem Ausschmieden $=$ 8,82. Es ist magnetisch, beinahe so stark wie Eisen, und behält angenommenen Magnetismus, so dass es zu Compassen angewandt werden kann. Durch höhere Temperatur verliert es leicht seine Polarität; nach Pouillet sind dazu nur $+ 350^0$ nöthig.

Bei einer sehr hohen Temperatur lässt sich das Nickel in Sauerstoffgas entzünden, z. B. wenn man es auf eine Kohle legt, diese anzündet und Sauerstoffgas darauf leitet. Ich habe auch gesehen, dass ein Nickeldrath, an dessen Ende eine glühende Kohle befestigt war, sich in einem Strom von Sauerstoffgas entzündete und einige Augenblicke brannte. Er sprühte Funken wie Eisen, aber weit schwächer, und Gehlen hat Nickeldrath mit Eisendrath in Sauerstoffgas zusammen verbrannt.

Das Nickel wird zwar in Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure, mit Entwickelung von Wasserstoffgas, aufgelöst, aber diese Auflösung geschieht langsam. Salpetersäure löst es auf und versetzt es in den Zustand von Oxyd, und Königswasser bringt es nicht zu einer höheren Oxydationsstufe. Die Auflösungen des Nickels sind grün.

Das Atom des Nickels wiegt 369,765 und wird mit Ni bezeichnet.

Nickeloxyde. Es ist noch nicht bestimmt ausgemacht, wie viele Oxydationsstufen das Nickel habe. Mit Genauigkeit kennt man ein Oxyd und zwei Superoxyde.

1. Nickeloxyd. Es wird erhalten, wenn das Metall in concentrirter Chlorwasserstoffsäure oder in Salpetersäure aufgelöst, und das Oxyd durch Alkali niedergeschlagen, und nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht wird. Ferner erhält man es durch Glühen von salpetersaurem Nickeloxyd, oder durch Oxydation von Nickel mit schmelzendem Salpeter. Es hat eine dunkele, aschgraue Farbe, ist nicht magnetisch, wird leicht von Säuren aufgelöst, ist aber in kaustischem Kali und Natron unlöslich. Wird es aus der Auflösung eines Nickelsalzes durch überschüssig zugesetztes kaustisches Kali niedergeschlagen, so scheidet es sich in Gestalt eines voluminösen, apfelgrünen Niederschlags ab, welcher *Nickeloxydhydrat* ist. Um es alkalifrei zu erhalten, muss es mit kochendem Wasser wohl ausgewaschen werden. Nach Tupputi soll es als ein hellgrünes, krystallinisches Pulver erhalten werden, wenn kohlensaures Nickeloxyd in kaustischem Ammoniak aufgelöst, und die Auflösung durch Einkochen zersetzt wird. Im Nickeloxydhydrat enthalten Oxyd und Wasser gleich viel Sauerstoff, d. h. es enthält ein Atom von jedem, $\dot{Ni}\,\dot{H}$.

Das Nickeloxyd hat eine grosse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden. Von kaustischem Ammoniak wird es mit einer schönen himmelblauen Farbe aufgelöst, und wird aus dieser Auflösung von kaustischem Kali, Baryt- oder Strontian-Wasser niedergeschlagen. Wenn eine Auflösung in einer Säure, die zugleich ein anderes Metalloxyd oder eine Erde enthält, mit überschüsssigem kaustischen Ammoniak versetzt wird, so lässt das Ammoniak immer eine Portion Nickeloxyd unaufgelöst, welche durch Verbindung mit dem

anderen Oxyd, oder mit der Erde, in Ammoniak unauflöslich geworden ist, wodurch also das Ammoniak ein sehr unzuverlässiges Mittel ist, das Nickeloxyd von anderen in Ammoniak nicht auflöslichen Körpern zu scheiden. Alle schwächeren Basen als das Nickeloxyd, z. B. Thonerde und Eisenoxyd, verhalten sich zu demselben wie Säuren und halten eine geringe Menge davon zurück, dagegen verhält sich das Nickeloxyd zu stärkeren Basen wie eine Säure, und wird also von ihnen in weit grösserer Menge zurückgehalten, wenn man versucht, es mit Ammoniak auszuscheiden. Die Verbindung von Nickeloxyd mit Kali wird im Waschen zersetzt, wobei das Alkali abgeschieden wird und das Hydrat zurückbleibt. Man scheidet das Ammoniak durch Abdampfen. Die alkalischen Erden werden durch Fällung mit schwefelsaurem oder kohlensaurem Ammoniak abgeschieden; aber die Talkerde lässt sich auf diese Art nicht trennen. Sie kann nur durch Fällung des Oxyds mit Ammonium-Sulfhydrat abgeschieden werden, wobei das überschüssig zugesetzte Fällungsmittel durch einige Tropfen Essig zersetzt wird. Das Nickel wird dann als Schwefelnickel niedergeschlagen, und die Talkerde bleibt in der Auflösung zurück. Von den bereits beschriebenen Metalloxyden können die meisten durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, welcher in die gemeinschaftliche Auflösung geleitet wird, abgeschieden werden. Die übrigen werden durch Niederschlagen mit kohlensaurem Alkali, und durch Auflösen des Niederschlags in kaustischem Ammoniak, abgeschieden. Das Zinkoxyd allein macht hiervon eine Ausnahme, weil es dasselbe Auflösungs- und Fällungsmittel wie das Nickeloxyd hat. Man scheidet den grössten Theil des Zinkoxyds durch Auflösung desselben in kaustischem Kali ab; aber vollständig wird die Trennung nur durch Erhitzen der beiden Chlormetalle in einem Destillationsapparate, durch welchen ein Strom von Chlorwasserstoffsäuregas geleitet wird, während man das Zinksalz bei einer Temperatur, die das Nickelsalz noch nicht verflüchtigt, abdestillirt. Das Nickeloxyd lässt sich mit Glas und Flüssen zusammenschmelzen, welchen es eine Hyazinthfarbe giebt, die in der Hitze dunkel ist, aber bei dem Abkühlen heller wird.

Im Nickeloxyd nehmen, nach Rothoff's Versuchen, 100 Th. Nickel 26,909 Th. Sauerstoff auf, oder es enthält

78,71 proc. Metall und 21,29 proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Nickel und 1 At. Sauerstoff, $\dot{\mathrm{Ni}}$, und sein At. wiegt 469,675.

2. *Erstes Nickelsuperoxyd.* Es wird erhalten, wenn salpetersaures Nickeloxyd bei einer Temperatur, die nicht bis zum Glühen geht, zersetzt wird, oder auch wenn das Hydrat des Oxyds oder ein aufgelöstes Nickelsalz mit einer Auflösung eines chlorigsauren Salzes digerirt wird. Das Superoxyd ist schwarz. Es zersetzt sich und entbindet Sauerstoffgas sowohl in der Glühhitze, als wenn es mit Schwefelsäure oder Salpetersäure übergossen und digerirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Chlorgas, und durch ein Gemenge von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak, unter Entwickelung von Stickgas, wobei es zu Oxyd reducirt wird, aufgelöst. Es enthält 1½ mal so viel Sauerstoff als das Oxyd, und besteht aus 2 At. Nickel und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\mathrm{\bar{N}i}}$.

3. *Zweites Nickelsuperoxyd.* Man erhält es, nach Thénard, wenn Nickeloxydhydrat, unter den bei den Superoxyden von Zink und Kupfer angegebenen Vorsichtsmaassregeln, mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt wird. Es ist schmutzighellgrün von Farbe und gleicht, seinen Eigenschaften und seinem Verhalten nach, den genannten Superoxyden. Thénard sieht jedoch seine Existenz als noch nicht hinreichend bestätigt an. Es enthält Wasser und daher kann die Frage entstehen, ob nicht die beiden, als verschieden angeführten Nickelsuperoxyde nur durch den Wassergehalt von einander abweichen und eine und dieselbe Oxydationsstufe, mit oder ohne Wasser, sind. Jedoch ist das Superoxyd, welches durch die Behandlung des Hydrats mit chlorigsaurem Kali erhalten wurde, dem Ansehen nach demjenigen, welches man durch das Wasserstoffsuperoxyd erhält, ganz unähnlich, obgleich beide auf dem nassen Wege erhalten werden.

Schwefelnickel. Mit dem Schwefel verbindet sich das Nickel leicht unter Feuererscheinung. Die Verbindung besitzt metallischen Glanz, eine graugelbe Farbe, wird vom Magnet gezogen, und sowohl von Salpetersäure als von Königswasser aufgelöst. Bei dem Glühen wird sie zersetzt, wobei sie eine schöne Efflorescenz von grüner Farbe bildet.

Schwefelnickel wird auch erhalten, wenn das Oxyd mit Schwefel zusammengeschmolzen oder wenn schwefelsaures Nickeloxyd mit Kohlenpulver reducirt wird, wodurch es jedoch, nach Berthier's Versuchen, ein wenig von seinem Schwefel verliert. Der Bildung des Schwefelnickels durch Schmelzen mit Kalihepar habe ich schon unter den Zersetzungs-Operationen des Arseniknickels erwähnt. Schwefelnickel kommt, in haarförmigen feinen Nadeln krystallisirt, im Mineralreich vor, und hat deshalb den Namen Haarkies erhalten. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelnickel, wenn eine Auflösung eines neutralen Nickelsalzes einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wodurch so lange Nickel gefällt wird, bis die Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Säure bekommt. Aber aus einer Auflösung in Essigsäure wird es, nach Gay-Lussac, vollständig niedergeschlagen. Daher muss, wenn man mit Schwefelwasserstoffgas andere Metalle aus Nickelauflösungen abscheiden will, ein Ueberschuss von Säure zugesetzt werden, um die Fällung des Nickels zu verhindern. Das auf diese Art erhaltene Schwefelnickel ist dunkelgelbbraun, beinahe schwarz von Farbe. In einem Ueberschuss eines Sulfhydrats wird es mit gelbbrauner Farbe aufgelöst, und wenn die Auflösung viel Nickel enthält, ist sie schwarz und undurchsichtig. Durch Schwefelwasserstoffgas das Nickel vom Arsenik zu befreien, geht nur sehr langsam, weil bei der Auflösung des Nickelerzes in Salpetersäure sich ein Theil des Arseniks in Säure verwandelt, die nur sehr langsam von Schwefelwasserstoffgas zersetzt wird. Eben so hat man vorgeschlagen, eine Auflösung von Nickel, die Arseniksäure enthält, mit Ammonium-Sulfhydrat niederzuschlagen, welches das Nickel, aber nicht die Arseniksäure, niederschlägt; aber nicht bloss das Nickel wird von dem überschüssig zugesetzten Fällungsmittel aufgelöst, sondern es bildet sich auch bei der Fällung selbst eine Verbindung von Arseniksulfid und Schwefelnickel, und daher ist der Niederschlag nicht frei von Arsenik. Das auf dem nassen Wege gebildete Schwefelnickel wird mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst; aber das eben genannte Sulfarseniat ist darin unauflöslich.

Das Schwefelnickel besteht aus 64,76 Th. Metall und

35,24 Th. Schwefel, oder 100 Th. Metall nehmen 54,41 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 1 At. Nickel und 1 At. Schwefel, $\overset{,}{\mathrm{Ni}}$, und sein Atom wiegt 570,84.

Arfvedson hat eine andere Schwefelungsstufe des Nickels entdeckt, die man erhält, wenn man über glühendes, schwefelsaures Nickeloxyd Wasserstoffgas streichen lässt. Im Anfange der Operation bekömmt man schwefligsaures Gas und Wasser, und das Salz verwandelt sich in eine blassgelbe, metallische Masse, die bei einer erhöheten Temperatur leicht in Glasgefässen geschmolzen werden kann. Diese Verbindung unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass sie lichter von Farbe und leichtflüssiger ist. Das Nickel ist darin mit halb so viel Schwefel als in dem vorigen verbunden, das heisst, 100 Th. Metall nehmen darin 27,20 Th. Schwefel auf, oder sie besteht aus 2 At. Nickel und 1 At. Schwefel, $\overset{,}{\mathrm{\bar{N}}}$.

Phosphornickel. Das Nickel verbindet sich leicht mit Phosphor. Die Verbindung ist weiss, hart, im Bruch faserig, und ziemlich leicht schmelzbar. Beim Glühen an offener Luft wird sie zersetzt. Nach H. Rose erhält man ein graues Phosphornickel, wenn Nickelchlorür in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. In Chlorwasserstoffsäure ist es unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. Seine Zusammensetzung ist $Ni^3 P^2$. Eine gleich zusammengesetzte, aber in ihrem Verhalten verschiedene Verbindung erhält man, wenn ein basisches phosphorsaures Nickeloxyd in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas erhitzt wird. Es bildet sich leicht, ist schwarz, pulverförmig und zeigt keine Phosphorflamme vor dem Löthrohr.

Mit *Kohlenstoff* verbindet sich das Nickel, wenn beide zusammengeschmolzen werden. Bei der Auflösung des Nickelmetalls in Chlorwasserstoffsäure bleibt Graphit zurück, welcher dem Ansehen nach dem gewöhnlichen Graphit gleicht.

Nickellegirungen. Das Nickel verbindet sich leicht mit *Arsenik* und hält es selbst im strengsten Feuer zurück. Die Verbindung wird nicht vom Magnet gezogen. Im Mineralreich kommen zweierlei Verbindungen von Arsenik mit Nickel vor. Die mit dem geringsten Arsenikgehalt ist der Kupfernickel, welcher ein Atom von jedem Metall enthält, Ni As. Er hat eine gelbliche Kupferfarbe und starken Metallglanz. Zu

Richelsdorff in Hessen findet er sich zuweilen auch krystallisirt. Das zweite Arseniknickel-Mineral, Arseniknickel genannt, ist weiss, und giebt beim Erhitzen in verschlossenen Gefässen metallisches Arsenik und Kupfernickel. Es besteht aus $Ni\,As^2$. Ausserdem kommt bei Loos in Schweden eine Verbindung von Arseniknickel mit Schwefelnickel vor, die Nickelglanz genannt wird. Sie enthält die Bestandtheile in solchen Quantitäten, dass ihre richtige Zusammensetzung wahrscheinlich durch die Formel $Ni\,S^2 + Ni\,As^2$ ausgedrückt werden kann. Bisweilen kommt in dieser Verbindung etwas Antimon vor, welches dann Atom für Atom das Arsenik ersetzt. — In der Kobaltspeise von den Blaufarbewerken findet man zuweilen sehr wohl ausgebildete Krystalle, welche, nach Wöhler, eine an Nickel reichere Arsenikverbindung sind, und aus 45,87 proc. Nickel und 54,13 proc. Arsenik, $Ni^3\,As^2$, bestehen. Sie sind Quadratoctaëder, gewöhnlich mit so starker Abstumpfung der Endspitzen, dass sie vierseitige Tafeln bilden. Ihre Farbe ist röthlich, aber bedeutend blasser als die des Kupfernickels. — Wenn das durch Fällung bereitete arseniksaure Nickeloxyd durch Kohlenpulver reducirt wird, so erhält man ein weisses, ungeschmeidiges, im Bruche feinkörniges und gar nicht magnetisches Metallkorn, worin das Nickel halb so viel Arsenik als im Kupfernickel enthält. Ein geringer Zusatz von Arsenik zum Nickel benimmt demselben nicht die Geschmeidigkeit und magnetische Kraft, aber macht es leichtflüssiger, wodurch man oft bei Löthrohrversuchen ein geschmeidiges und magnetisches Nickelkorn bekommt, obgleich das reine Metall vor dem Löthrohr nicht geschmolzen werden kann.

Mit *Titan* kann Nickel zusammengeschmolzen werden. Mit *Antimon* giebt es eine bleifarbige Legirung, mit *Zink* eine weisse und spröde Masse, die einen Bestandtheil des Packfongs der Chinesen ausmacht. Die Verbindung von *Zinn* mit Nickel ist weiss und spröde, und kann bei einer sehr hohen Temperatur entzündet werden. Nickel und *Eisen*, (siehe Eisen) so wie Nickel und *Kobalt*, lassen sich zusammenschmelzen. Aber nur wenige Legirungen des Nickels sind richtig bekannt, und mit vielen Metallen hat man nicht

einmal

einmal versucht, es zusammenzuschmelzen. Mit *Quecksilber* hat man das Nickel noch nicht verbinden können.

Die wichtigste und fast einzige Anwendung, die man bis jetzt vom Nickel macht, ist zu einer Legirung, welche ursprünglich aus China abstammt und dort Packfong genannt wird. Sie besteht aus Kupfer, Nickel und Zink. Sie wird gegenwärtig, namentlich in Deutschland, unter dem Namen Argentan oder Neusilber, in grosser Quantität fabricirt und zu den verschiedenartigsten Gegenständen, namentlich zu Gabeln, Löffeln, Pferdegeschirr-Beschlägen, Leuchtern u. dergl. verarbeitet. Das Argentan hat eine dem Silber sehr ähnliche, weisse Farbe, nimmt vortreffliche Politur an, ist geschmeidig und lässt sich zu Blech und Drath verarbeiten. Durch Abänderung der Bestandtheils-Verhältnisse werden verschiedene Arten von Argentan erhalten; im Allgemeinen ist es als ein Messing zu betrachten, dem $1/4$ seines Gewichts Nickel zugesetzt ist. Eines der gewöhnlicheren Verhältnisse, welches eine sehr weisse und geschmeidige Legirung giebt, ist 3 Th. Kupfer, 1 Th. Nickel und 1 Th. Zink. — Auch Kupfer und Nickel allein geben, z. B. zu gleichen Theilen, oder selbst zu 2 Kupfer mit 1 Nickel, schöne weisse, sehr politurfähige und geschmeidige Gemische. — Wenn ich nicht irre, war Gahn der erste, der entdeckte, dass die weisse Farbe des chinesischen Metallgemisches von der Gegenwart des Nickels herrührt. Als er in der Nähe von Fahlun nickelhaltigen Schwefelkies fand, gründete er darauf eine Packfong-Fabrik, die aber nicht mehr besteht.

Tupputi hat die Wirkung der Nickelsalze auf lebende Hunde versucht und hat gefunden, dass sie heftiges Erbrechen mit convulsivischen Anfällen erregen, jedoch ohne dass das Thier davon getödtet wurde. Dieses ist auch durch C. G. Gmelin's Versuche bestätigt geworden.

17. Kobalt. (*Cobaltum.*)

Gleich dem Nickel, findet sich das Kobalt hauptsächlich in Verbindung mit Arsenik. Die gewöhnlichsten Kobalterze sind der Speiskobalt, welcher Arsenikkobalt ist, mehr oder weniger verunreinigt durch andere Metalle, und der Glanzkobalt, welcher eine Verbindung von Arsenikkobalt mit Schwefelkobalt ist. Nur sparsam findet es sich als Schwefel-

kobalt und als arseniksaures und schwefelsaures Kobaltoxyd. Auch macht es einen selten fehlenden Bestandtheil der Meteorsteine aus. Der Glanzkobalt aus der Grube von Tunaberg in Södermanland ist das geschätzteste Kobalterz.

Schon seit mehreren Jahrhunderten wurden die Kobalterze benutzt, um dem Glase eine blaue Farbe zu ertheilen. Ein Glasarbeiter, Namens Schurer, soll sie zuerst im J. 1540 dazu angewendet haben. Das Metall selbst wurde erst im J. 1733 von dem schwedischen Chemiker Brandt entdeckt. Mit dem Namen Kobolt, Cobolus, bezeichneten die abergläubischen Bergleute des Mittelalters einen bösen Berggeist, und hiermit scheint der Name Kobalt in der Art in Zusammenhang zu stehen, dass die Bergleute, wenn sie in den Gruben Kobalterze fanden, durch das versprechende Aeussere dieser Erze in ihren Erwartungen getäuscht wurden. Es dauerte aber nicht lange, so wurde der Betrieb der Kobaltgruben, durch die häufige Verwendung der Erze zu Smalte und zum Bemalen von Porzellan und Glas, einer der gewinnvollsten.

Da man bis jetzt von dem metallischen Kobalt selbst noch keine Anwendung macht, so wird es auch nicht im Grossen dargestellt; zu ihren Untersuchungen müssen es sich daher die Chemiker selbst reinigen und reduciren. Dasselbe in reinem Zustande zu erhalten, ist aber eine umständliche Operation. Im Ganzen befolgt man hierbei dasselbe Verfahren, wie bei der Darstellung von reinem Nickel. Sowohl das Arsenik, als die anderen fremden Metalle, werden nach den für das Nickel gegebenen Vorschriften abgeschieden, bis zuletzt nur Kobalt und Nickel allein übrig sind, die so ohne Ausnahme einander begleiten, dass meines Wissens noch keines derselben gefunden worden ist, welches nicht wenigstens Spuren vom anderen enthalten hätte. Die besten Verfahrungsarten sind die, welche Liebig und Wöhler angegeben haben.

Wöhler's Verfahren besteht darin, dass man das Arsenikkobalt, gleich wie das Arseniknickel, mit Kaliumhepar schmilzt und es so in Schwefelkobalt verwandelt. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, dass das Schwefelkobalt eine kleine Menge von Schwefelarsenik zurückbehält, welches sich erst durch erneuertes Schmelzen mit etwas schwefelsaurem

Alkali und Kohle wegnehmen lässt, indem die Kohle das Salz in eine Schwefelbase ohne Ueberschuss an Schwefel verwandelt, von welcher der Arsenikgehalt vollkommen aufgenommen wird. Das ausgewaschene Schwefelkobalt wird geröstet, wodurch es in Chlorwasserstoffsäure oder concentrirter Schwefelsäure löslich wird, worauf Eisen- und Kupferoxyd wie beim Nickel abgeschieden werden.

Liebig's Methode ist folgende: das gepulverte Kobalterz wird sehr gut geröstet, und alsdann 1 Th. der gerösteten Masse mit 3 Th. saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen. Am besten ist es, zuerst das Salz zu schmelzen, und dann das feingeriebene, geröstete Erz in kleinen Antheilen einzutragen. Allmälig wird dasselbe aufgelöst unter Verdickung der Masse. Die Hitze wird nun fortgesetzt, bis der Ueberschuss von Schwefelsäure abgeraucht ist, was eine Hauptbedingung ist. Die Masse ist weich und wird vermittelst eines eisernen Löffels aus dem Tiegel genommen, worauf zuerst wieder frisches Salz, und dann frisches Erz eingetragen und so weiter fortgefahren wird. Enthält das geröstete Erz noch viel Arseniksäure, so ist es am besten, etwas calcinirten und mit $^1/_{10}$ Salpeter versetzten Vitriol hinzuzusetzen, um die Arseniksäure, in Verbindung mit Eisenoxyd, zurückzuhalten, und alles Kobalt sicher mit Schwefelsäure zu verbinden. Die erkaltete Masse wird gepulvert und so lange im Kochen mit Wasser ausgelaugt, als das Ungelöste noch nicht zu einer weichen Masse zerfallen ist. Dann lässt man die Flüssigkeit sich klären; sie ist rosenroth. Die Operation gründet sich darauf, dass das schwefelsaure Kobaltoxyd Glühhitze verträgt, und dass nach Vertreibung aller überschüssigen Schwefelsäure die arseniksauren Salze in Wasser unlöslich sind, während durch den Zusatz von Vitriol verhindert wird, dass nicht Kobalt im arseniksauren Zustande ungelöst bleibt. Die Auflösung wird alsdann, wie gewöhnlich, mit kieselfreiem kohlensauren Kali vermischt, und so das Kobaltoxyd niedergeschlagen. Gewöhnlich ist diese Auflösung so eisenfrei, dass selbst Galläpfelinfusion keine Reaction davon zeigt. Diess hat theils darin seinen Grund, dass das Eisenoxydsalz in der Glühhitze basisch wird, theils darin, dass geglühtes schwefelsaures Eisenoxydkali eine sehr lange Zeit braucht, um seine Löslichkeit wieder zu erlangen, so

lange es in Wasser liegt; weit schneller geschieht es in der Luft. Aus der gefällten Flüssigkeit erhält man nach dem Abdampfen das schwefelsaure Kali wieder; es wird wieder in saures verwandelt, und was bei der Arbeit verloren gegangen ist, wird durch das, bei Fällung des Kobaltoxyds neu gebildete Salz reichlich ersetzt. Bei Anwendung von Kobaltspeise ist die Auflösung zuweilen durch etwas Kupfer, Antimon und Wismuth verunreinigt, die dann durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen werden; allein niemals enthält die Auflösung Nickel oder Arsenik.

Um das Kobalt von Nickel zu befreien, bedient man sich am liebsten einer von Laugier erfundenen Reinigungsmethode. Die Oxyde werden mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, mit Wasser wohl gewaschen und zu ihrer vollen Sättigung mit Oxalsäure übergossen. Ueberschüssige Säure löst keins davon auf. Die Flüssigkeit wird abgegossen, und die oxalsauren Salze werden in kaustischem Ammoniak aufgelöst, worauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und in einem Abdampfungsgefässe sich selbst überlassen wird. Das Ammoniak verfliegt dann und das Nickelsalz wird als ein grünes Pulver niedergeschlagen, während das Kobaltsalz mit tief rosenrother Farbe in der Flüssigkeit aufgelöst zurückbleibt. Man giesst die klare Auflösung in ein anderes Gefäss ab, worin sie noch 24 Stunden gelassen wird, und wenn sich kein Nickelsalz mehr abgesetzt hat, dampft man sie zur Trockne ab. Sie ist jetzt nickelfrei, aber das niedergeschlagene Nickelsalz ist nicht von Kobalt befreit und kann nach schon gegebenen Vorschriften gereinigt werden. — Hat man sich hingegen der Methode von Philips bedient, um Nickel von Kobalt abzuscheiden (S. 392.), so erhält man, nach Ausfällung des Nickels mit kaustischem Kali, das Kobalt in der ammoniakalischen Flüssigkeit aufgelöst. Die Flüssigkeit wird abgedampft, wobei das Kobaltoxyd als ein braunes Pulver niederfällt.

Durch Reduction des Kobaltoxyds mit Kohlenpulver erhält man ein kohlehaltiges Metall; daher pflegt man, um diese Verunreinigung zu vermeiden, das Kobalt durch Glühen des oxalsauren Salzes zu reduciren, welches dabei in Kohlensäuregas und Metall zerfällt, und dieses dann unter einer Decke von metallfreiem Glaspulver in einem verkitteten Tiegel

bei starker Weissglühhitze zusammenzuschmelzen. Auch durch Wasserstoffgas kann das Kobaltoxyd sehr leicht reducirt werden, und das so reducirte Metall wird eben so pyrophorisch wie unter denselben Umständen das Nickel, besonders wenn es z. B. Thonerde enthält.

Die physikalischen Eigenschaften des geschmolzenen Kobalts in dem Zustande von Reinheit, wie es durch das letztere Reductionsverfahren erhalten wird, sind nicht näher beschrieben. Das nach den älteren Darstellungsmethoden durch Reduction mit Kohle erhaltene, gewiss nicht nickelfreie Kobalt, hat eine dem Stahl ähnliche Farbe, nimmt schöne Politur an, hat einen feinkörnigen Bruch, ist spröde und nur in der Rothglühhitze etwas geschmeidig. Es ist ziemlich strengflüssig; sein Schmelzpunkt soll bei 130° Wedgewood sein. Beim Erstarren soll es in unregelmässigen Prismen anschiessen können. Es ist bei keiner bekannten Temperatur flüchtig. Sein eigenthümliches Gewicht wird verschieden angegeben: von Tassaert zu 8,538, von Lampadius zu 8,7. Ich selbst fand das spec. Gewicht eines gut geflossenen Stücks reinen Kobalts 8,5131. Auch in seinem eisenfreien Zustande wird es vom Magnet angezogen; verliert aber diese Eigenschaft durch einen sehr geringen Gehalt von Arsenik. Durch Streichen mit einem Magnet kann es eine schwache magnetische Kraft annehmen und behalten, welche, nach Pouillet's Versuchen, selbst durch die intensivste Weissglühhitze nicht vermindert oder zerstört wird.

Das Kobalt wird weder von Luft noch von Wasser angegriffen, aber bei dem Rothglühen oxydirt es sich langsam, und bei einer sehr hohen Temperatur entzündet es sich und brennt mit einer rothen Flamme. Von verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wird es nur langsam und erst mit Hülfe der Wärme unter Entwickelung von Wasserstoffgas aufgelöst. Die Auflösungen sind tief und schön roth.

Das Atomgewicht des Kobalts kommt mit dem des Nickels so nahe überein, dass die Abweichung vielleicht nur auf einem Beobachtungsfehler beruht. Sein Atom wiegt 368,991 und wird mit Co bezeichnet.

Kobaltoxyde. Das Kobalt scheint 3 Oxydationsstufen zu haben.

1. *Kobaltoxyd.* Es wird erhalten, sowohl wenn Kobalt

in offener Luft stark geglüht, als auch wenn es in Salpetersäure oder heisser Chlorwasserstoffsäure aufgelöst und die Auflösung durch kohlensaures Alkali gefällt wird. Das durch Glühen des kohlensauren Salzes erhaltene Oxyd ist aschgrau, und das durch Verbrennen des Metalls bereitete blau oder blaugrau. Durch kaustisches Kali aus seiner Auflösung in Säuren niedergeschlagen, ist es von schöner blauer Farbe, und wenn der Niederschlag eine Weile gekocht wird, so wird es nach und nach violett und bisweilen schmutzigroth. Nach Proust's Untersuchung ist dieser schmutzigrothe Niederschlag das *Kobaltoxydhydrat*; es giebt, wenn es in einer Retorte geglüht wird, Wasser, und lässt das Oxyd mit seiner aschgrauen Farbe zurück.

Das Kobaltoxyd wird im Schmelzen von Glasflüssen aufgelöst und ertheilt ihnen eine sehr schöne blaue Farbe, die aber bei Kerzenlicht violett und, bei grosser Verdünnung des Oxyds, selbst röthlich erscheint. Es giebt gewiss wenige färbende Stoffe, die eine solche Intensität besitzen, wie das Kobaltoxyd; die geringste Spur ist hinreichend, das Glas blau zu färben. Bei einem grösseren Zusatz wird es schwarz. Schmilzt man Borax mit Kobaltoxyd zusammen und löst darauf die Glasmasse in einem verschlossenen Gefässe in Wasser auf, so bleibt das Oxyd als eine blaue, voluminöse Masse zurück. Erhitzt man das Oxyd mit Boraxglas auf einem Porzellanscherben, so wird es stärker oxydirt, und man erhält eine schwarze Masse, die mit Manganoxyd gemischt in der Emailmalerei als schwarze Farbe benutzt wird. Bei verstärktem Rothglühen wird es wieder zu blauem Glase reducirt.

Mit den Alkalien und vielleicht auch mit den Erden verbindet sich das Kobaltoxyd. In kaustischem Kali wird es im Schmelzen mit blauer Farbe aufgelöst; die Auflösung wird sowohl von Wasser, als auch in freier Luft zersetzt; im ersten Fall wird Oxyd, und in letzterem Superoxyd abgeschieden. Sowohl in kaustischem als auch in kohlensaurem Ammoniak wird das Kobaltoxyd mit rother Farbe aufgelöst. Diese Farbe ist ziemlich schön, wenn das Kobaltoxyd rein war; ist es aber nickelhaltig, so bekommt sie in demselben Grade einen schmutzigen Stich ins Purpurfarbene, der selbst bis in schwarzbaun übergeht. Aus dieser Auflösung wird

das Oxyd nicht durch kaustisches Kali niedergeschlagen. Es ist wahrscheinlich, dass das Kobaltoxyd, gleich dem Nickeloxyd, auch zu anderen Salzbasen in dem Grade Verwandtschaft habe, dass es daraus durch Ammoniak nicht vollkommen ausgezogen werden kann.

Unter diesen Verbindungen des Kobaltoxyds sind besonders die mit Talkerde, Thonerde und Zinkoxyd merkwürdig. Wenn *Talkerde* mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, getrocknet und geglüht wird, so erhält sie eine schwache rosenrothe Farbe, die jedoch so ausgezeichnet ist, dass man bei Löthrohrproben die Anwesenheit der Talkerde in Mineralien erkennt, die nicht Metalloxyde oder Thonerde enthalten, wenn das Mineral mit Wasser zum Pulver gerieben und ein Tropfen der Mischung auf die Kohle getröpfelt und eingetrocknet wird, wonach man ein wenig salpetersaures Kobaltoxyd zusetzt, eintrocknet und auf's Neue stark glüht. Die Masse wird dann nach dem Abkühlen mehr oder weniger, aber immer schwach roth, je nachdem sie mehr oder weniger Talkerde enthielt. Lässt sie sich schmelzen, so wird die rothe Farbe noch stärker. Die Verbindung des Kobaltoxyds mit *Thonerde* wird erhalten, wenn ein eisenfreies Thonerdesalz, z. B. römischer Alaun, mit völlig reiner Kobaltauflösung gemischt, mit Alkali niedergeschlagen und der Niederschlag alsdann gut ausgesüsst, getrocknet und stark geglüht wird. Man erhält dann ein schönes blaues Pulver, welches an Reinheit der Farbe mit Ultramarin verglichen werden kann, und welches durch verschiedene Zusätze von Kobalt von einer höheren oder tieferen Farbe erhalten werden kann. Aber zur Vollkommenheit der Farbe ist eine völlige Abwesenheit von Eisen und Nickel nöthig. Man kann es auch erhalten, wenn schon niedergeschlagene Thonerde mit salpetersaurem Kobaltoxyd übergossen, eingetrocknet und geglüht wird. Es kann auf die eben angeführte Art zum Erkennen der Thonerde vor dem Löthrohr und zur Entdeckung der Anwesenheit dieser Erde in Mineralien, die keine Metalloxyde enthalten, angewandt werden. Die gebrannte Masse wird davon blau, man muss sich aber hüten, dass sie schmilzt, denn das Geschmolzene wird blau, wenn auch keine Thonerde darin enthalten sein sollte. Diese blaue Farbe, so wie die Anwendung des Kobaltoxyds als Reagens vor dem Löthrohr, wurde

von Gahn entdeckt. Die Farbe kann bei Tageslicht als Ultramarin angewandt werden, aber bei Feuerslicht hat sie, wie alles Kobaltblau, eine violette Farbe. Die Verbindung mit *Zinkoxyd* bekommt man auf gleiche Art, wie die mit Thonerde, wenn man statt des Thonerdesalzes ein eisenfreies Zinksalz nimmt. Die geglühete Verbindung ist schön grün. Sie hat den Namen Rinman's Grün erhalten, nach Rinmann, welcher sie entdeckte; aber die Schönheit der Farbe entspricht nicht ihrer Kostbarkeit, sie ist daher wenig in Gebrauch gekommen.

Nach der Analyse von Rothoff kommt das Kobaltoxyd in seiner Zusammensetzung mit dem Nickeloxyd so nahe überein, dass man sie wohl als vollkommen gleich zusammengesetzt betrachten kann. 100 Th. Kobalt sind darin mit 27,097 Th. Sauerstoff verbunden, oder es enthält 78,68 proc. Metall und 21,32 proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 1 At. Sauerstoff, $\dot{\mathrm{Co}}$, und sein Atom wiegt 468,991.

2. *Kobaltsuperoxyd.* Man erhält es als Hydrat, wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd mit einer Lösung von chlorigsaurem Natron digerirt wird. Nach dem Trocknen ist es eine zusammengebackne, schwarze Masse, die glasigen Bruch hat und ein umbrabraunes Pulver giebt. Das Wasser kann bei gelinder Hitze ausgetrieben werden, ohne dass das Superoxyd oder sein Pulver das Ansehen verändert. Es findet sich zuweilen als Mineral, als sogenannte Kobaltschwärze. Beim Glühen wird es unter Entwickelung von Sauerstoffgas und Wasser zersetzt, und hinterlässt, nach Hess, die folgende Verbindung von Oxyd und Superoxyd; bei starker Glühhitze wird es zu Oxyd. Es wird nur von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, indem es, unter Entwickelung von Chlorgas, in Kobaltchlorür verwandelt wird. Digerirt man Kobaltsuperoxyd mit kaustischem Ammoniak, so löst es sich auf, indem Ammoniak zersetzt und Stickgas entwickelt wird. Schmilzt man Kobaltoxyd längere Zeit bei gelinder Hitze mit Kalihydrat, lässt die Masse langsam erkalten, und zieht sie alsdann mit Wasser aus, so erhält man, nach Becquerel's Angabe, das Superoxyd in quadratischen Tafeln krystallisirt. — Nach Rothoff's Analyse ist im Kobaltsuperoxyd das Metall mit 1½ mal so viel Sauerstoff als im Oxyd verbunden, oder es enthält 28,90 proc. Sauerstoff und 71,10 proc. Kobalt.

Es besteht aus 2 At. Kobalt und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{C}o$, und sein Atom wiegt 1037,983. Sein Hydrat soll, nach Hess, aus 1 At. Oxyd und 2 At. Wasser bestehen, $\dddot{C}o\dot{H}^2$.

Derselbe Chemiker hat gefunden, dass wenn das Kobaltsuperoxyd einer gelinden Glühhitze ausgesetzt, oder wenn salpetersaures Kobaltoxyd so lange in brauner Glühhitze gehalten wird, als man noch den Geruch von salpetriger Säure bemerkt, oder endlich wenn Kobaltoxyd bei derselben Hitze einem Strom von reinem Sauerstoffgas ausgesetzt wird, ein Kobaltsuperoxyd entsteht, welches nicht mehr als 26,56 proc. Sauerstoff enthält. Es ist schwarz und giebt ein schwarzes Pulver, welches jedoch etwas in's Graue zieht. Diese Oxydationsstufe ist von derselben Natur, wie die Mennige, sie besteht nämlich aus einer Verbindung von 1 Atom Kobaltoxyd mit 1 At. Kobaltsuperoxyd, $\dot{C}o\dddot{C}o$. Auch diese Oxyde sind, wie die von Blei, in noch anderen Verhältnissen verbindbar. Eine Verbindung der Art, die jedoch hinsichtlich der Proportionen ihrer Zusammensetzung nicht näher untersucht ist, entsteht, wenn frisch gefälltes Kobaltoxyd in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt wird; es färbt sich dabei allmälig schmutziggrün und behält auch diese Farbe nach dem Trocknen, wenn es vorher nicht erhitzt ward. Das blaue Oxyd erleidet diese Veränderung schneller, als das Hydrat, welches durch rasches Trocknen meist unverändert erhalten werden kann, und nach dem Trocknen ganz unverändert bleibt. Dasselbe grüne Oxyd wird erhalten, wenn man in kaltem lufthaltigem Wasser, zu welchem man etwas kaustisches Kali gemischt hat, eine Kobaltlösung giesst; aber es entsteht nicht, wenn das Wasser vorher durch Kochen von Luft befreit worden ist; es scheidet sich alsdann nur blaues Oxyd aus. Proust bewies zuerst, dass jener Niederschlag eine Verbindung von Oxyd mit Superoxyd enthalten müsse, da er von Essig mit Hinterlassung von Superoxyd aufgelöst wird.

3. *Kobaltsäure*. Wenn ein Kobaltsalz in verschlossenen Gefässen mit kaustischem Ammoniak übergossen wird, so löst sich ein Theil des Oxyds im Ammoniak auf, und ein anderer Theil wird als ein blaues Pulver zurückgelassen. Die Auflösung enthält ein Doppelsalz des Oxyds. Kommt aber die Luft hinzu, so löst sich das Oxyd nach und nach

auf, indem es sich höher oxydirt, und die Flüssigkeit nimmt eine dunklere Farbe an. Bedient man sich dazu des salpetersauren Kobaltoxyds, so kann man ein krystallisirtes ammoniakalisches Salz bekommen, welches eine Verbindung von salpetersaurem mit kobaltsaurem Ammoniak zu sein scheint. Bis jetzt ist die Kobaltsäure nicht weiter bekannt; wir verdanken L. Gmelin's Beobachtungen das Wenige, was wir davon wissen, obwohl schon im Jahre 1797 Brugnatelli fälschlich glaubte, diese Säure entdeckt zu haben, und Fiedler im Jahre 1801 bestimmt die eben erwähnte Verbindung mit Salpetersäure und Ammoniak als Kobaltsäure enthaltend angab. Auch Pfaff hatte zu beweisen versucht, dass das Kobaltoxyd in der ammoniakalischen Auflösung sich höher oxydire. Durch Schmelzen von Kobaltoxyd mit einem Gemenge von Kalihydrat und chlorsaurem Kali entsteht kein kobaltsaures Kali. Nach Gmelin's Vermuthung enthält diese Säure doppelt so viel Sauerstoff als das Oxyd, sie würde also aus 1 At. Kobalt und 2 At. Sauerstoff bestehen, $\ddot{C}o$, und ihr Atom 568,991 wiegen.

Schwefelkobalt. Mit dem Schwefel vereinigt sich das Kobalt unter Feuererscheinung, und das dabei entstehende *Sulfuret* geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Es ist graugelb, metallischglänzend und krystallinisch. Dieselbe Verbindung erhält man, wenn Kobaltoxyd mit Schwefel oder mit Schwefel und Alkali geglüht wird. Im letzteren Falle hat es ein graphitähnliches Ansehen. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelkobalt, wenn ein neutrales Kobaltsalz durch Schwefelwasserstoffgas niedergeschlagen wird, wobei die Fällung fortfährt, bis das Salz einen gewissen Ueberschuss von Säure erhält. Wenn man daher freie Säure zusetzt, wird nichts vom Kobalt niedergeschlagen, und man scheidet es auf diese Art von Metallen ab, die von Schwefelwasserstoff aus sauren Auflösungen niedergeschlagen werden. Aus essigsaurem Kobaltoxyd wird der grösste Theil des Metallgehalts niedergeschlagen, wenn die Auflösung verdünnt ist. Man erhält es auch, wenn Kobaltsalze mit einem Sulfhydrat vermischt werden, wobei ein schwarzer Niederschlag sich bildet, welcher im Fällungsmittel nicht aufgelöst wird. Durch Digestion mit Kalihydrat giebt das Kobaltsulfuret eine braune Auflösung. Es besteht aus 64,72 proc. Kobalt

und 35,28 Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen 54,51 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 1 At. Schwefel, $\overset{\prime}{\mathrm{Co}}$, und sein Atom wiegt 570,156.

Arfvedson hat gefunden, dass, wenn Wasserstoffgas über glühendes schwefelsaures Kobaltoxyd geleitet wird, dieses Salz sich zersetzt; es entstehen schwefligsaures Gas und Wasser, und die geglühete Masse hinterlässt eine Verbindung von Kobaltoxyd und Schwefelkobalt, auf welche das Wasserstoffgas nicht weiter einwirkt. Das Kobalt ist in diesem Oxysulphuret zwischen dem Sauerstoff und dem Schwefel gleich vertheilt. Säuren lösen das Kobaltoxyd daraus mit Hinterlassung des Schwefelkobalts auf, welches nur von starker Chlorwasserstoffsäure und zwar langsam angegriffen wird.

2. *Kobaltsesquisulfuret.* Als über dieses Oxysulfuret Schwefelwasserstoff geleitet wurde, entstand eine höhere Schwefelungsstufe des Kobalts, welche nicht ganz 1½ mal so viel Schwefel als die gewöhnliche enthielt, und die nicht weiter untersucht ist. Wahrscheinlich besteht sie aus 1 Atom Sulfuret und 1 Atom Sesquisulfuret, $\overset{\prime}{\mathrm{Co}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Co}}$, analog dem oben erwähnten Oxyd. Ein wirkliches Sesquisulfuret erhält man, wenn das Superoxydhydrat bei gelinder, nicht zum Glühen gehender Hitze einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird. Es hat eine dunkelgraue Farbe. Es kommt als Mineral vor, und besteht aus 2 Atom Kobalt und 3 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Co}}$, sein Atom wiegt 1341,748, und es enthält 55 proc. Kobalt und 45 proc. Schwefel.

3. *Kobaltbisulfuret.* Das Kobalt nimmt, nach Setterberg's Versuchen, noch mehr Schwefel auf, wenn kohlensaures Kobaltoxyd mit seinem 1½ fachen Gewicht Schwefel genau vermischt und in einer Glasretorte langsam erhitzt wird, wobei sich kohlensaures nnd schwefligsaures Gas und Wasser entwickeln. Man fährt mit dem Erhitzen so lange fort, als noch Schwefel abdestillirt, aber mit der Vorsicht, dass die Hitze nie bis zum Glühen geht, wodurch die Verbindung zersetzt wird. Dieses so erhaltene Schwefelkobalt ist ein schwarzes, völlig glanzloses Pulver. Von Säuren wird es nicht angegriffen, mit Ausnahme der Salpetersäure und des Königswassers; auch wird es nicht von kaustischen Alkalien aufgelöst. Wenn Chlorwasserstoffsäure oder Kali-

lauge etwas daraus ausziehen, so rührt dieses von einer Einmengung von Sulfuret her. Wird das Sesquisulfuret mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so wird ein Theil davon mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst und es bleibt das Bisulfuret zurück. Wird es, so frisch gebildet, wohl mit Wasser ausgewaschen, und dann getrocknet, so wird es, wie das Schwefelplatin, während des Trocknens sauer, indem es sich theilweise in Schwefelsäure und schwefelsaures Kobaltoxyd verwandelt. Es besteht, nach Setterberg's Analyse, aus 47,847 proc. Kobalt und 52,153 Schwefel, oder 100 Th. Kobalt nehmen darin 109 Th. Schwefel auf, d. h. doppelt so viel als in dem Sulfuret. Es besteht aus 1 Atom Kobalt und 2 At. Schwefel, $\overset{''}{Co}$, und sein Atom wiegt 771,321.

Phosphorkobalt wird auf gewöhnliche Art erhalten. Es ist leichtflüssig, blauweiss, spröde und läuft in der Luft an. Es soll 0,06 Phosphor enthalten. Nach H. Rose's Versuchen erhält man bestimmte Verbindungen, wenn Chlorkobalt in Phosphorwasserstoffgas, oder basisches phosphorsaures Kobaltoxyd in Wasserstoffgas erhitzt wird. Beide bestehen aus $Co^3 P^2$, haben aber dieselben Verschiedenheiten, wie die entsprechenden Nickel-Verbindungen.

Kobaltlegirungen. Selen verbindet sich mit Kobalt unter Feuererscheinung und schmilzt zu einer dunkelgrauen, metallischglänzenden, im Bruch blätterigen Masse.

Mit *Arsenik* verbindet sich das Kobalt leicht. Arsenikkobalt bildet das häufigste Kobalterz, den Speiskobalt. Derselbe ist theils derb, theils krystallisirt in zinnweissen Würfeln und deren Abänderungen. Er ist $Co\,As^2$ und zuweilen auch $Co\,As^3$, und enthält gegen 74 Procent Arsenik. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen giebt er ein Sublimat von metallischem Arsenik und hinterlässt ein niedrigeres Arsenikkobalt, welches zu einer weissen, spröden, durchaus nicht magnetischen Masse schmilzt. — Der Glanzkobalt, ein in röthlichsilberweissen, stark glänzenden, ebenfalls zum regulären System gehörenden Krystallen vorkommendes Mineral, besteht aus Kobalt, Arsenik und Schwefel in solchen Proportionen, dass sie ein Atom von jedem ausmachen, und wahrscheinlich nach der Formel $Co\,S^2 + Co\,As^2$ mit einander verbunden sind. In 100 Theilen enthält er 35,48 Kobalt, 45,19 Arsenik und 19,33 Schwefel. In dem

natürlich vorkommenden Arsenikkobalt ist das Kobalt mehr oder weniger durch Eisen oder Nickel ersetzt. Besonders vermindert das Nickel den Werth der Kobalterze. Da es im Tunaberger Glanzkobalt fast gänzlich fehlt, so wird dieses Erz allen übrigen Kobalterzen vorgezogen.

Mit *Antimon* giebt Kobalt eine spröde Legirung.

Die Verbindungen des Kobalts mit den edlen Metallen habe ich schon angeführt. Mit *Quecksilber* kann es nicht unmittelbar verbunden werden, und man kennt kein Kobaltamalgam.

Mit *Zink* verbindet es sich sehr schwer; einige Chemiker behaupten, dass sich beide Metalle nicht verbinden können.

Mit *Zinn* giebt es eine blauweisse, etwas geschmeidige Mischung.

Mit *Wismuth* hat man es nicht verbinden können. Auch mit *Blei* verbindet es sich schwer, und beide Metalle liegen nach dem Zusammenschmelzen abgesondert in zwei verschiedenen Lagen, welche jedoch eine kleine Beimischung von einander enthalten. Gmelin giebt an, dass er sie in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen habe, dadurch, dass er Scheiben von Blei in einen Tiegel legte, diese mit Kobalt und dann mit Kohlen bestreute. Die Mischungen besitzen die Charaktere des vorwaltenden Metalls, obgleich sie immer wenig geschmeidig und härter als Blei sind.

Die einzige, aber bedeutende Anwendung des Kobalts beruht auf der blaufärbenden Eigenschaft seines Oxyds. Es ist eine der wichtigsten Farben für die Malerei auf Porzellan und Email, es dient zur Darstellung des schönen Kobaltblaus für die Oelmalerei, und zur Darstellung des blauen Glases. Das meiste Kobalt aber wird zur Fabrikation der Smalte gebraucht, einer blauen Farbe, die zum Bläuen der Stärke für die Wäsche, zum Bläuen des Papiers, zur Stubenmalerei etc. dient. Die Smalte ist ein durch geröstetes Kobalterz (Kobaltoxyd) blau gefärbtes, gewöhnliches Glas, welches zuerst fein gepocht, alsdann auf Mühlen zwischen Granitsteinen fein gemahlen und nachher geschlämmt wird. Es giebt davon sehr viele Nüancen, die nach besonderen Zeichen sortirt werden. Papier, dem durch Smalte die gelbliche Farbe benommen ist, pflegt beim Schreiben die Federn bald stumpf

zu machen, und beim Verglimmen einen Arsenikgeruch zu verbreiten. Auch die Kobalterze selbst sind Handelswaare, so wie auch ein mit Wasser angefeuchtetes und in Fässern eingestampftes Gemenge von geröstetem Kobalterz und Sand, welches Zaffer heisst.

18. Eisen. *(Ferrum.)*

Das Eisen ist das merkwürdigste Metall; es ist von Alters her bekannt, und durch seine so mannigfaltige Anwendung ist es eine Bedingung für das Fortschreiten und die Höhe der Kultur der Nationen geworden. Es ist in der ganzen Natur verbreitet, man findet es selbst im Thier- und im Pflanzenreich, und es giebt wenige Mineralien, die nicht mehr oder weniger davon enthalten.

Selten findet sich das Eisen gediegen; im Allgemeinen ist alles gediegene Eisen, welches gefunden wird, meteorischen Ursprungs; theils macht es die ganze Substanz solcher aus der Atmosphäre heruntergefallenen Massen aus, theils ist es in kleinern Theilchen in den eigentlich sogenannten Meteorsteinen eingesprengt enthalten. Bei Canaan in den nordamerikanischen Freistaaten soll man indessen einen zwei Zoll breiten Gang von gediegenem Eisen in Chloritschiefer gefunden haben. Es soll mit Graphitblättern durchsetzt und auf beiden Seiten auch mit solchen eingefasst sein. Sein spec. Gewicht variirt angeblich zwischen 5,95 und 6,71. Beim Auflösen hinterlässt es 0,06 bis 0,07 Graphit; es enthält Quarz eingesprengt, scheint aber sonst kein Metall zu enthalten. Dass gediegen Eisen mit dem Platin am Ural vorkomme, habe ich schon beim Platin angeführt.

Das meiste Eisen findet sich im oxydirten Zustande; zum Theil findet es sich auch in Verbindung mit Schwefel. Diejenigen Mineralien, welche das Eisen in solcher Menge und in einer solchen Form enthalten, dass es daraus mit Vortheil ausgeschmolzen und gereinigt werden kann, werden Eisenerze genannt; diese sind von vielen verschiedenen Gattungen, und das aus ihnen erhaltene Eisen variirt sehr an Güte, je nachdem diese Erze mehr oder weniger frei sind von anderen Metallen, von Schwefel und von Phosphor. Die besten Eisenerze kommen im Urgebirge vor, wo sie gewöhnlich sehr mächtige Lager bilden. Von der Art sind im Allgemeinen

die Eisenerze, welche in Schweden zur Eisengewinnung angewandt werden; sie sind:

1. Magneteisenstein, der theils magnetisch (attractorisch) ist, theils vom Magnet angezogen wird (retractorisch). Diese Eisenerze sind schwarzgrau, halb metallisch glänzend, und geben, wenn sie gerieben werden, ein schwarzes Pulver, welches dem Magnete folgt. Sie sind nicht, wie man früher glaubte, Eisenoxydul, sondern eine chemische Verbindung von Eisenoxydul mit Eisenoxyd, worin die Menge des letzteren vorwaltet. Sie werden mit einer dunkelrothgelben, etwas in's Grüne spielenden Farbe in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst.

2. Eisenglanz, theils in glänzenden, harten, stahlgrauen, krystallinischen Stücken, theils in Schuppen, die beim Zerreiben ein rothes Pulver geben. Er besteht der Hauptsache nach aus blossem Eisenoxyd, ist jedoch selten so völlig frei von Eisenoxydul, dass er nicht einige Wirkung auf die Magnetnadel äusserte.

Die vorzugsweise in anderen Ländern vorkommenden, zum Eisenschmelzen angewendeten Eisenerze sind:

1 Der Rotheisenstein, eine weniger dichte Varietät des Eisenoxyds, von rother oder bräunlich-rother Farbe, theils zerreiblich und abfärbend, oder dichter in nierenförmigen Massen von concentrisch-faserigem Gefüge (Blutstein).

2. Der Brauneisenstein; er ist Eisenoxydhydrat. Die reineren Arten bilden häufig nierenförmige Massen von brauner Farbe und faserigem Gefüge, oder derbe, braune Massen von glänzendem, glattem Bruch. Gewöhnlich ist das Eisenoxydhydrat mehr oder weniger mit Thon gemengt, und solche Erze werden dann braune und gelbe Thoneisensteine genannt.

3. Der Raseneisenstein (Sumpf-, Morast-, Wiesenerz), welcher sich auf Lagern im aufgeschwemmten Lande, in Gestalt derber, löcheriger, gelber oder bräunlichgelber Massen findet, ist ein durch mehrere fremde Beimengungen, namentlich durch phosphorsaures Eisenoxyd, verunreinigtes Eisenoxydhydrat.

4. Der Spatheisenstein, ein auf Gängen vorkommendes, krystallinisches Eisenerz von gelblich-weisser oder bräunlicher Farbe, besteht aus kohlensaurem Eisenoxydul.

5. Innige Gemenge von kohlensaurem und kieselsaurem Eisenoxydul, Eisenoxydhydrat und Thon bilden in den jüngeren Gebirgsformationen, namentlich in der Steinkohlenformation, grosse Lager eines Eisenerzes, welches das Material zu der bedeutendsten Eisengewinnung in mehreren Ländern, namentlich den ungeheuren Eisenproduktionen in England, liefert. Aber alles dieses aus den Erzen der jüngeren Formationen gewonnene Eisen ist von einer geringeren Qualität, als das aus den Erzen der Urformation, die Schweden, Norwegen und Russland vorzugsweise angehören, und weshalb das in diesen Ländern erzeugte Eisen allem übrigen vorgezogen wird. — Auch vulkanische Gegenden liefern ein Eisenerz, welches in Menge ein gutes Eisen giebt. Es bildet einen schwarzen Sand, welcher aus titansaurem Eisenoxydul besteht, aber welcher nur auf einigen wenigen Stellen in einer solchen Menge vorkommt, dass man denselben zur Gewinnung des Eisens benutzt.

Das Eisen wird aus seinen Erzen folgendermaassen erhalten: Die Erze werden geröstet, und dann verschiedene dieser Erze mit einander gemengt, je nachdem man durch Erfahrung gefunden hat, dass ein solches Gemenge leichtflüssiger wird und ein besseres Eisen giebt; diese Gattirung der Erze ist oft von äusserster Wichtigkeit, sowohl hinsichtlich der Güte des Produkts, als hinsichtlich der Menge, welche man davon in einer bestimmten Zeit aus den vorhandenen Materialien erhalten kann. Um die Eisenerze mit einander gehörig mengen zu können, wäre eine einigermaassen richtige Kenntniss der Zusammensetzung der angewandten Eisenerze sowohl, als der Bestandtheile ihrer Gangart nöthig. Bisher hat jedoch dieser Gegenstand die Aufmerksamkeit der Gelehrten selten auf sich gezogen, obgleich das Eisenhüttenwesen ohne Zweifel dabei sehr viel würde gewonnen haben, wenn man den eisenführenden Mineralien dieselben genauen analytischen Untersuchungen gewidmet hätte, welche oft die Neugierde auf den grössten Theil der andern Fossilien gerichtet hat. Da das ökonomische Interesse selten die Unternehmungen des eigentlichen Gelehrten leitet, weil er selten daran Theil nimmt, so hat man wohl für diesen Gegenstand wenig von ihm zu erwarten; aber wir haben Ursache zu hoffen, dass geschickte Hüttenleute es der Mühe werth finden

finden werden, etwas von ihrer Zeit auf diese Untersuchungen zu verwenden.

Zu den gattirten Erzen setzt man Kalkstein, theils in der Absicht ein Flussmittel zu erhalten, d. i. um die fremden Mineralstoffe, welche sich im Eisenerz befinden und die Vereinigung des reducirten Eisens verhindern würden, zu verglasen und damit die Schlacke zu bilden, theils um verschiedene fremde Stoffe abzuscheiden, die dem ausgeschmolzenen Eisen schlechte Eigenschaften geben können. Ein solches Gemenge wird nach dem hüttenmännischen Kunstausdruck **Beschickung** genannt; sie wird in einen Hohofen schichtweise mit Kohlen eingelegt. Dieser ist ein grosser Schmelzofen, welcher in seiner innern Form die Figur zweier über einander umgestürzter Tiegel, wovon der obere keinen Boden hat, darstellt. In dem untern Raum des Ofens, dem sogenannten Gestelle, geht die eigentliche Schmelzung vor sich, und hier sammelt sich das geschmolzene Metall und die Schlacke an. Im Boden dieses Heerdes ist an der Seite eine Oeffnung, durch welche das geschmolzene Eisen ausfliessen kann, und welche während des Schmelzens mit Sand verstopft ist. Etwas über diesem Heerde befindet sich auf der entgegengesetzten Seite eine andere Oeffnung, durch welche die Düsen des Gebläses die Luft einführen. Der Hohofen wird langsam erwärmt, um von zu schneller Hitze nicht gesprengt zu werden, und wenn er die gehörige Temperatur erhalten hat, wird die Beschickung schichtweise mit Kohlen eingelegt, worauf das Gebläse in stetem Gange gehalten wird. In dem Maasse als die Kohlen niedergebrannt werden, senkt sich die Masse; man ersetzt von oben das Niedergesunkene mit neuen Schichten von Erz und Kohle, und auf diese Art fährt man gewöhnlich in den schwedischen Bergdistricten von Weihnachten bis in den Sommer fort, während welcher Zeit ein jeder solcher Hohofen Tag und Nacht in beständigem Gange ist. Um diesen Prozess in einem ununterbrochen vortheilhaften Gange zu halten, braucht man mehr Erfahrung als theoretische Kenntnisse, durch welche man bis jetzt nichts hat *a priori* bestimmen können. Schon in dem oberen Theile des Ofens, wo die Beschickung noch lange nicht schmilzt, beginnt die Reduction durch die Einwirkung des Kohlenoxydgases. Erst tiefer unten schmilzt

das reducirte Eisen und verbindet sich dabei mit Kohlenstoff. In dieser hohen Temperatur werden aber durch die Kohle zugleich noch andere, in den Erzen enthaltene Substanzen reducirt, namentlich Schwefel, Phosphor, Kiesel, Magnesium, Mangan etc., welche ebenfalls vom Eisen aufgenommen werden. Durch den Kohlenstoffgehalt wird das Eisen viel leichtflüssiger, als es im reinen Zustande ist, aber es verliert dadurch seine Geschmeidigkeit. Die Kalkerde und die erdigen Fossilien, welche die Gangart des Eisenerzes bilden, schmelzen zu einem unklaren Glase, der sogenannten Schlacke, die dem fliessenden Eisen zum Boden des Ofens folgt, wo beide in zwei Schichten sich sammeln, von welchen die Schlacke die obere bildet und das unterliegende geschmolzene Eisen gegen die Einwirkung der Luft schützt. Die Schlacke bringt dabei Verbindungen hervor, welche denjenigen, die man im Mineralreich findet, in solchem Grade ähnlich sind, dass man sich nicht der Muthmaassung enthalten kann, dass auch diese letzteren durch einen Schmelzprozess entstanden sein müssen. Die Verbindungen, welche in der Hohofenschlacke am gewönlichsten krystallisirt vorkommen, sind, nach Mitscherlich's Versuchen, Bisilicate*) von Kalkerde und Talkerde, bisweilen mit einer Spur von Bisilicat des Eisenoxyduls, welche vollkommen die Krystallisation des Pyroxens annehmen. Je besser und vollständiger die Reduction im Hohofen vor sich geht, desto weniger eisenhaltig wird die Schlacke, und es ist wahrscheinlich, dass, mit der Zeit, wenn die Natur der Schlacken besser studirt wird, es mehr als bisher vom Hüttenmeister abhängt, durch Veränderung der Beschickung, auf eine bestimmte und sichere Art das vortheilhafteste Resultat der Operation hervorzubringen. Die Schlacke sammelt sich in weit grösserer Menge als das reducirte Eisen an, und muss deswegen von Zeit zu Zeit abgelassen werden. Wenn das geschmolzene Eisen seinen bestimmten Raum am Boden des Ofens füllt, wird die mit Sand verstopfte Oeffnung durchstossen und das Eisen abgelassen, indem man es in Rinnen fliessen lässt, die in den Sand der Hüttensohle geformt sind und worin es

*) Unter Bisilicat verstehe ich ein kieselsaures Salz, worin der Sauerstoff der Kieselsäure 2 Mal so gross als in der Basis ist.

zu sogenannten Flossen oder Gänzen erstarrt. Es wird nun Guss- oder Roheisen genannt.

Das Roheisen ist ein Gemenge reducirter Stoffe, deren Hauptmasse ein mit Kohlenstoff verbundenes Eisen ist; dieser Kohlenstoffgehalt ist sehr verschieden, und von ihm hängt das verschiedene Ansehen und Verhalten des Roheisens ab. Um dieses Eisen geschmeidig zu machen, ist es nöthig, die Kohle und alle fremden Metalle, die es enthalten kann, durch Verbrennen zu entfernen. Dieses geschieht in eigenen Oefen, wo das Roheisen unter einer Bedeckung von Kohle und Frischschlacke, unter gleichzeitiger Einwirkung der Gebläseluft, umgeschmolzen wird. Unter Frischschlacke versteht man die Schlacke, welche durch das Verbrennen des Eisens bei dieser Operation gebildet wird, indem sich die in der Asche der verbrannten Kohlen befindliche Kieselsäure mit dem Eisenoxydul zu einem leichtflüssigen Silicat verbindet, in welchem die Kieselsäure und das Eisenoxydul entweder eine gleiche Quantität Sauerstoff enthalten, oder worin das Eisenoxydul mehr als die Kieselsäure enthält. Das Eisen oxydirt sich dann mit der Kohle zugleich, und wird dabei durchgearbeitet, wobei die Schlacke mit dem flüssigen Eisen gemengt wird. Wenn alsdann die Masse eine gewisse Temperatur erreicht hat, wird der Kohlenstoff des Roheisens, auf Kosten des in der mechanisch eingemischten Schlacke befindlichen Sauerstoffs, in Kohlenoxydgas verwandelt, und die geschmolzene Masse geräth gleichsam in's Kochen, wobei die aufsteigenden Blasen an der Oberfläche des Eisens verbrennen, und dieses dadurch mit leuchtenden Flammen bedeckt wird. Hierbei wird die Eisenmasse minder flüssig, breiartig, und erstarrt endlich, wenn der grösste Theil des Kohlenstoffs verbrannt ist und das Eisen allein zurückbleibt. Man nennt diese Operation das Frischen, und der erstarrte Eisenklumpen bekommt den Namen gefrischtes Eisen. In Schweden nennt man diese Methode, geschmeidiges Eisen zu erhalten, die deutsche Frischschmiede.

Eine andere Methode, den Kohlenstoff des Roheisens zu verbrennen, macht die sogenannte Wallonenschmiede aus, deren man sich auf den in einem Theil der Provinz Upland gelegenen Eisenhütten bedient, welche das Eisen aus Erzen der Eisengrube von Dannemora gewinnen. Hierbei werden

geringere Quantitäten von Eisen auf einmal niedergeschmolzen, die Kohle verbrennt auf Kosten der Luft, wobei der Aufwand von Kohle und das Verbrennen des Eisens grösser wird; aber das Eisen ist der mechanischen Beimengung von Schlacke und fremden Körpern weniger ausgesetzt und wird dichter.

Das gefrischte Eisen wird aus dem Heerde genommen und unter grossen durch Wasser getriebenen Hämmern ausgeschmiedet. Bei einem jeden Hammerschlage wird eine grosse Menge der in der Masse mechanisch eingemengten Schlacke ausgepresst, auf deren Kosten die Kohle des Gusseisens verbrannt worden ist. Sobald die metallischen Theile durch diese Arbeit hinlänglich an einander haften und die Schlacke völlig ausgepresst worden ist, wird das Eisen zu Stangen oder Stäben von verschiedenen Dimensionen geschmiedet, und bekommt in diesem Zustande den Namen Stabeisen. So kommt das geschmeidige Eisen im Handel vor.

Diess ist die in Schweden gebräuchliche Methode der Stabeisen-Fabrikation. Der Umstand, dass man in England keine Holzkohlen hat, sondern Steinkohlen anwenden muss, deren fremde Beimischungen, besonders ihr Schwefelgehalt, ein untaugliches Eisen erzeugen würden, wenn beim Frischen die Kohlen mit dem Eisen in Berührung kämen, gab zur Erfindung eines anderen Frischverfahrens Anlass, welches gegenwärtig nicht allein allgemein in England, sondern auch in anderen Ländern mit grossem Vortheil angewendet wird. Dieses Verfahren, nach seinem Erfinder Cort's Puddling's Prozess (das Puddeln) genannt, besteht darin, dass das Roheisen, nachdem es durch vorläufiges Umschmelzen von einem Theil des Kohlenstoffgehalts befreit ist, in einem Flammofen durch Flammfeuer in halbgeschmolznen, breiartigen Zustand gebracht und, wie bei dem gewöhnlichen Frischen, so lange mit Brechstangen gewendet, zertheilt und durchgearbeitet wird, bis es gefrischt ist, d. h. bis fast der ganze Gehalt an Kohlenstoff und fremden Beimischungen oxydirt ist. Das zuletzt in einzelne Klumpen zusammengearbeitete gefrischte Eisen wird unter einem schweren Hammer zu viereckigen Stücken zusammengeschlagen und diese alsdann weissglühend zwischen grossen, gefurchten Walzen zu Stäben ausgereckt. Diese Stäbe werden wieder in kleinere zerschnitten,

diese auf einander geschweisst und wieder zu einem Stab ausgewalzt, und auf diese Weise ein gleichförmiges Eisen erhalten. Dieses Verfahren, wiewohl damit ein bedeutenderer Abgang an Eisen durch Verbrennen verbunden zu sein scheint, hat doch vor dem gewöhnlichen Frischen den Vorzug, dass dadurch, bei einem geringeren Aufwand von Brennmaterial, in einer gegebenen Zeit eine ungleich grössere Masse von Stabeisen producirt werden kann.

Man sieht leicht ein, dass das nach der einen oder anderen der hier angeführten Methoden gewonnene Eisen nur annäherend rein sein kann. Das am besten bereitete Stabeisen enthält noch gegen ½ proc. Kohlenstoff und ungefähr einen halben Tausendtheil Kiesel. Dieser Kohlenstoffgehalt ist jedoch nicht als ein Fehler anzusehen; das Eisen erhält dadurch, ohne spröde zu werden, eine gewisse Festigkeit, welche, wenn man den Kohlenstoff entfernt, verschwindet und wodurch ein Metall bleibt, welches viel zu biegsam und der Abnutzung zu sehr ausgesetzt ist, um mit gleichem Vortheil, wie das etwas kohlenstoffhaltige Eisen, zu verschiedenen Zwecken angewandt werden zu können. Stabeisen, welches man aus manganhaltigen Erzen bekommt, enthält ausserdem immer eine Portion Mangan, die jedoch keineswegs der Güte des Eisens nachtheilig ist. Wenn die Eisenerze Schwefel, Phosphor, Arsenik oder Kupfer enthalten, so erhält das Eisen fehlerhafte Eigenschaften, von welchen es sich durch die grösste Sorgfalt bei der Bereitung nicht völlig befreien lässt, weil diese Stoffe nicht vollkommen weggeglüht werden können, sondern durch die Affinität der grösseren Eisenmasse gegen die Einwirkung der Luft geschützt werden. Enthält das Eisen Schwefel, Arsenik oder Kupfer, so bekommt es den Fehler, beim Rothglühen unter dem Hammer in Stücke zu zerfallen; man nennt ein solches Eisen **rothbrüchig**. Wenn es Phosphor enthält, lässt es sich wohl in der Glühhitze behandeln, aber es zerspringt, wenn es nach der Abkühlung gebogen wird; dieses nennt man **kaltbrüchiges** Eisen. Man hat gefunden, dass der Zusatz von Kalk und Eisenoxyd bei dem Frischen diese Fehler bedeutend vermindert. Sie rühren gewöhnlich von Schwefel oder Phosphor her, und man hat in späteren Zeiten mit glücklichem Erfolge versucht, durch Mengung verschiedener Erze

schon im Hohofen die schlechte Beschaffenheit solcher schlechten Erze, die übrigens oft zu den reicheren gehören, zu verbessern, und von ihnen ein einigermaassen fehlerfreies Eisen zu erhalten.

Um aus Stabeisen ein völlig reines Eisen darzustellen, muss man Eisenfeile mit ¼ ihres Gewichts schwarzem Eisenoxydul mengen, das Gemenge in einen hessischen Tiegel legen und mit einem Pulver von grünem Glase bedecken, oder am besten mit einem Glase, welches man aus metallfreien Materialien selbst bereitet hat, worauf der Tiegel verkittet und einem 1stündigen, mit Coaks unterhaltenen Gebläsefeuer ausgesetzt wird. Man glaubte lange, dass reines Eisen sich nicht schmelzen lasse, aber abgesehen von den Versuchen, die M'Kenzie und Tiemann angeführt haben, habe ich gut geflossene Könige gesehen, die ¼ bis ½ Pfund wogen, welche Herr Broling in seinem Laboratorio geschmolzen hat.

In diesem Zustande der Reinheit hat das Eisen eine silberähnliche weisse Farbe; es ist äusserst zähe und dabei weicher als das gewöhnliche Stabeisen, so dass es zu mancherlei Zwecken weniger brauchbar wäre als dieses. Es hat einen schuppigen, muschligen, zuweilen krystallinischen Bruch. Auch kann das Eisen wirklich krystallisiren, und zwar, wie die elektropositiven Metalle im Allgemeinen, in Formen des regulären Systems. In Eisenstäben, die längere Zeit der Glühhitze ausgesetzt waren, wie z. B. gewisse Verankerungen in den Hohöfen, in denen also die kleinsten Theilchen Zeit hatten, eine regelmässige Lage anzunehmen, findet man nicht selten im Querbruch hervorstehende Theile von würfelförmigen Krystallen, aus denen sich oft beim weiteren Zerschlagen regelmässige Würfel spalten lassen; so fand auch Wöhler in den Höhlungen einer grossen, aus Roheisen gegossenen Walze das Eisen in octaëdrischen Krystallen angeschossen. — Das spec. Gewicht des von Broling geschmolzenen Eisens war 7,8439. Zu einer sehr dünnen Platte ausgewalzt, hatte dasselbe Eisen nur 7,6 spec. Gewicht, und zum vierseitigen Drath von 1/16 Zoll Dicke ausgezogen, 7,75 spec. Gewicht. Diese Anomalien schienen von einer Repulsion zwischen der Oberfläche des Eisens und des Wassers herzurühren, da das spec. Gewicht in dem Grade abnahm,

als die Oberfläche vergrössert wurde. Indessen war diese durch kaustisches Kali von aller fremden Materie, welche die Adhäsion zwischen Wasser und Metall hindern konnte, vorher gereinigt worden; so dass die Erscheinung eher von der Ausstreckung, die das Eisen beim Auswalzen erleidet, abzuleiten sein möchte, in der Art, dass die Walze, nachdem sie den zwischen die Cylinder kommenden Theil zuerst zusammengeklemmt hat, ihn nachher der Länge nach um so mehr ausstreckt, je grösseren Widerstand das Nachkommende beim Eintreten zwischen die Walze leistet.

Das gewöhnliche gute Stabeisen hat eine hellgraue Farbe, einen sehnigen und hackigen Bruch, und sein spec. Gewicht ist nach einer Mittelzahl 7,7. Es hat eine bedeutende Zähigkeit, die aber nach der Reinheit der verschiedenen Eisensorten sehr abwechselnd ist. Ein Eisendrath von ⅓ Linie Dicke erfordert, nach v. Sickingen, zum Zerreissen ein Gewicht von 60 Pfund. Das Eisen erweicht noch unter seinem Schmelzpunkt, und in diesem Zustande kann es zusammengeschmiedet oder geschweisst werden. Diess geschieht auf die Art, dass man die weissglühenden Enden der beiden zusammenzuschweissenden Eisenstücke zuerst mit feinem Sande bestreut, welcher mit dem auf der Oberfläche gebildeten Eisenoxyd zusammenschmilzt, und alsdann zusammenlegt und zusammenhämmert, wobei die vom Sande gebildete Eisenschlacke ausgepresst wird, und nun die reinen metallischen Flächen mit einander in Berührung kommen und zusammenhaften. — Der Schmelzpunkt des Eisens ist, nach Daniell's Registerpyrometer, bei $+1587^{\circ}$, nach der unmittelbaren Ausdehnung des Platins, was zu Luftthermometergraden berechnet, $+1530^{\circ}$ beträgt.

Vor allen Körpern besitzt das Eisen die Eigenschaft, vom Magnet gezogen zu werden, und zwar in dem Grade, dass mit Ausnahme von Nickel und Kobalt, die anderen Metalle, im Vergleiche mit Eisen, als unmagnetisch gelten können. In reinem und kohlefreiem Zustande verliert es schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur seine magnetische Polarität sogleich. Ein geringer Kohlenstoffgehalt fixirt dieselbe für kurze Zeit, und der Kohlenstoffgehalt, wodurch das Eisen zu Stahl wird, trägt dazu bei, die Polarität im Eisen so zu fixiren, dass sie selbst eine ganz starke Hitze aushalten kann. Im

Allgemeinen indessen wird die Polarität durch Rothglühhitze zerstört, besonders wenn die magnetische Axe rechtwinklig gegen den magnetischen Meridian gelegt wird. Allein auch die Verbindungen des Eisens mit verschiedenen anderen Körpern, wie Sauerstoff, Schwefel und Phosphor, haben die Eigenschaft eine Vertheilung des Magnetismus anzunehmen und zu behalten, so dass sie wie Magnete wirken. Dabei müssen sie jedoch nicht mit der grössten Menge, die sie von diesen Stoffen aufzunehmen im Stande sind, verbunden sein, in welchem Falle sie gänzlich aufhören, sogar von anderen Magneten angezogen zu werden. Ich habe bei der Lehre vom Magnetismus angeführt, dass natürliche Magnete Eisenerze sind, die Eisenoxydul enthalten.

Die Oxyde des Eisens können sowohl vor dem Löthrohr, als auch dadurch, dass man in einer gläsernen Röhre Wasserstoffgas darüber leitet, mit Leichtigkeit und selbst bei einer nicht sehr hohen Temperatur reducirt werden. Auf diese letztere Art bekommt man das Eisen am reinsten, aber man erhält es dann in Pulverform. Man würde es vielleicht für einen Widerspruch halten, dass das Eisenoxydul auf der einen Seite durch das Glühen des Metalls in Wasserdämpfen gebildet, und auf der anderen von Wasserstoffgas reducirt wird, da beides in derselben Temperatur statt findet; aber dieses hängt von dem von Berthollet entdeckten Gesetze ab, dass die Wirksamkeit einer Verwandtschaft sowohl vom Grade der Verwandtschaft selbst, als von der Menge des einwirkenden Körpers herrührt, wobei also das Eisen durch einen Strom von Wasserdampf oxydirt und durch einen Strom von Wasserstoffgas reducirt wird, weil die Producte der Oxydation oder Reduction immer weggeführt werden und der Verwandtschaft der nachfolgenden Masse nicht entgegen wirken. Ganz anders würde sich dieses in einem verschlossenen Gefässe verhalten, worin das Gas nicht durch neues Gas ersetzt wird. Da würde die Oxydation oder die Reduction immer partiell sein und aufhören, wenn Wasserstoffgas und Wasserdampf auf der einen Seite, und metallisches und oxydirtes Eisen auf der anderen sich in einem solchen Verhältnisse befänden, dass sie unter sich das Gleichgewicht halten.

Die Reduction des Eisens durch Wasserstoffgas geht

selbst bei einer Temperatur vollständig vor sich, welche noch nicht bis zum Glühen reicht, und die noch nicht den Kochpunkt des Quecksilbers übersteigt. Nimmt man aber das Metall, nachdem es im Wasserstoffgase erkaltet ist, heraus an die Luft, so entzündet es sich und verbrennt. Ich habe erwähnt, dass diess auch mit Kobalt und Nickel der Fall ist. Diese merkwürdige Erscheinung ist von G. Magnus entdeckt und untersucht worden. Er hat gezeigt, dass die Ursache davon darin liege, dass das Wasserstoffgas, wenn es bei einer so wenig erhöhten Temperatur den Sauerstoff wegnimmt, das Metall mit den offen stehenden Zwischenräumen zurücklasse, die zuvor vom Sauerstoff eingenommen waren; es befindet sich nun in demselben Zustande, wie die Kohle von vegetabilischen Materien, in welchen die Zwischenräume offen stehen, die zuvor von den bei der Verkohlung verflüchtigten Materien eingenommen waren, und es hat nun, so wie diese Kohle, die Eigenschaft, Gase aufzusaugen und in seinen Zwischenräumen zu condensiren, wobei das Metall in diesem höchst fein zertheilten Zustande durch die unbedeutende Temperaturerhöhung entzündet wird. Die Gegenwart des Wasserstoffgases trägt etwas dazu bei, die Erscheinung zu beschleunigen, durch die Disposition nämlich, die ihm vom Metall ertheilt wird, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden; aber es ist nicht die Hauptursache davon; denn als Magnus das Metall nach der Reduction in Wasser fallen liess, und dieses dann bei gelinder Wärme verdampft wurde, so entzündete sich das Metall, als es trocken zu werden anfing. Dagegen fand er, dass wenn nach der Reduction das Wasserstoffgas durch Kohlensäuregas ausgetrieben wurde, ehe er das Eisen herausnahm, dieses sich nicht entzündete, weil das Kohlensäuregas in einem weit grösseren Verhältniss als Luft absorbirt wird, und bei Aussetzung des Eisens an die Luft, diese folglich das Kohlensäuregas austreiben musste, welches langsam und mit Erniedrigung der Temperatur vor sich geht. Indess fand Magnus, dass wenn oxalsaures Eisen bei der gelindesten Hitze, die hierzu erforderlich ist, zersetzt wird, metallisches Eisen und Kohlensäuregas gebildet werden, und dass sich dieses metallische Eisen, nachdem man es in dem dabei gebildeten Gase erkalten gelassen hat, dessen ungeachtet entzündet, so wie es an die

Luft gebracht wird. Aber dieses Eisen muss poröser und feiner zertheilt sein, als dasjenige, welches durch die Reduction des Oxyds erhalten wird, und muss also auch leichter entzündlich sein als letzteres. — Geschieht die Reduction des Metalles bei Glühhitze, so sintert das reducirte Metall zusammen und es verliert das Skelett die mechanische Construction, die zur Hervorbringung dieser Erscheinung nothwendig ist; war aber das Oxyd gleichförmig mit einer geringen Quantität eines Körpers vermischt, welcher dabei nicht erweicht und das Metall also verhindert, zusammen zu sintern, so kann die Reduction bei Glühhitze geschehen, ohne dass das reducirte Metall seine Selbstentzündlichkeit verliert. Vermischt man z. B. die Auflösung vor Ausfällung des Oxydes mit einer geringen Menge Alaun, und fällt dann die Thonerde mit dem Oxyd, so wird das in der Glühhitze reducirte Metall selbstentzündlich, und hierzu sind schon einige Procent Thonerde hinreichend. Die Erscheinung wurde dadurch entdeckt, dass Magnus durch Wasserstoffgas ein mit Thonerde verunreinigtes Kobaltoxyd reducirte, welches sich entzündete, als es an die Luft kam. Es ist hierbei gleichgültig, was für ein fremder Körper es sei, wenn er nur verhindert, dass sich die reducirten Theilchen berühren. Beryllerde ist eben so wirksam, wie Thonerde, und wir haben bei den pyrophorischen Körpern, welche uransaure Erd- und Metallsalze bilden, wenn das Uran darin mit Wasserstoffgas reducirt wird, gesehen, dass Körper von ungleicher Art dieselbe Wirkung thun. Diese Erscheinung findet nur bei Uran, Nickel Kobalt und Eisen statt, nicht deshalb, als ob sie eine diesen ausschliesslich zukommende Eigenschaft sei, sondern weil sich nur bei diesen die dazu nothwendigen Bedingungen finden, nämlich *a*) die Möglichkeit, bei einer Temperatur reducirt zu werden, welche die kleinsten Theilchen nicht dazu bringen kann, einander näher zu rücken, d. h. zusammen zu sintern, und *b*) eine so kräftige Verwandtschaft zum Sauerstoff, dass sie durch geringe Ursache in Wirksamkeit gesetzt werden kann. Ich habe schon erwähnt, dass das Kupfer, bei welchem das erste statt findet, aber nicht das letztere, unter diesen Umständen sich nicht entzündet, dass es sich aber nach und nach in Oxydul verwandelt.

In feuchter Luft wird das Eisen leicht oxydirt und rostet;

es kann dagegen bewahrt werden, wenn es mit einem in Lein- oder Hanföl eingetauchten wollenen Lappen so lange gerieben wird, bis die Oberfläche des Metalls trocken erscheint. Hierdurch wird das Eisen mit einer dünnen Schicht von trocknendem Oel überzogen, welches die Oxydation verhindert. Ausserdem haben alkalische Flüssigkeiten ein höchst merkwürdiges Vermögen, die Oxydation des Eisens auf nassem Wege zu verhindern, und zwar in dem Grade, dass man polirte eiserne Gegenstände in Wasser aufbewahren kann, welches $1/500$ seines Gewichts kohlensaures Kali oder Natron aufgelöst enthält. Hat das Alkali Gelegenheit sich in zweifach kohlensaures Salz zu verwandeln, so hört diese schüzzende Kraft auf. Ein ähnliches Vermögen besitzen kaustisches Alkali, Kalkwasser und selbst Boraxlösung. Diese Eigenschaft des Alkalis scheint auf dem Vermögen zu beruhen, das Eisen in Beziehung auf die Flüssigkeit electronegativ zu halten, in der Art, wie ich weiter unten erwähnen werde. Ferner hat man gefunden, dass Eisen, mit Zink in elektrisch leitende Verbindung gesetzt, ebenfalls ziemlich gut, jedoch bei Weitem nicht so wie in einer alkalischen Flüssigkeit, vor Rost geschützt wird. In trockner Luft oxydirt sich das Eisen nicht, um so rascher aber in feuchter und besonders bei Gegenwart von viel Kohlensäure. Es entsteht hierdurch der sogenannte Rost, welcher ein Gemenge von kohlensaurem Eisenoxydul mit Eisenoxydhydrat ist. Das Eisen oxydirt sich dabei nicht bloss auf Kosten der Luft, sondern zugleich wird auch Wasser zersetzt, dessen Wasserstoff sich im Entstehungszustande mit Stickstoff aus der Luft zu Ammoniak verbindet. In dieser Reaction besteht zwar nicht hauptsächlich die Oxydations-Erscheinung, sie findet aber doch stets so unverkennbar statt, dass ein schwach geröthetes Lackmuspapier, welches man in eine verkorkte Flasche aufgehängt hat, auf deren Boden sich mit Wasser angefeuchtete Eisenfeilspähne befinden, nach wenigen Stunden gebläut wird. Ein Theil des sich bildenden Ammoniaks verbindet sich mit dem Eisenoxyd, und so enthält auch sonderbarer Weise alles mineralisch vorkommende Eisenoxyd, sowohl das aus den Urgebirgen, als das aus jüngeren Formationen, Spuren von Ammoniak, welches in Destillationsgefässen ausgetrieben wer-

den kann. Diese Verhältnisse sind zuerst von Chevallier beobachtet worden.

Bei höherer Temperatur oxydirt sich das Eisen auch in trockner Luft; in der Rothglühhitze bedeckt es sich mit einer schwarzen oxydirten Rinde, dem sogenannten Hammerschlag oder Glühspahn, und in der Weissglühhitze verbrennt es unter Umhersprühen leuchtender Funken. Diese Erscheinung zeigt sich weit lebhafter in Sauerstoffgas, und die bei dieser Verbrennung sich entwickelnde Wärme schmelzt das neugebildete Oxyd. Bei Beschreibung des Sauerstoffgases habe ich schon dieser schönen Erscheinung erwähnt. Auch in atmosphärischer Luft kann man dünne Eisendräthe anzünden, z. B. eine Clavierseite von No. 10., indem man sie bis zum Weissglühen in eine Lichtflamme hält, und darauf schnell herausnimmt; sie entzündet sich dann und brennt einige Augenblicke mit derselben Erscheinung, wie ein dickerer Drath in Sauerstoffgas.

Das Eisen wird leicht von Säuren aufgelöst und entwickelt dabei, durch die Zersetzung des Wassers, Wasserstoffgas. Das Wasserstoffgas ist jedoch nicht rein, sondern es führt den im Eisen enthaltenen Kohlenstoff mit sich; es hat davon einen eigenen Geruch, der verschieden ist von dem, welchen das durch Zink oder Zinn entwickelte Wasserstoffgas hat. Von chemisch reinem Eisen entwickelt sich dagegen ein Wasserstoffgas, das, wenigstens dem Geruche nach, nicht von dem unterschieden werden kann, welches man bekommt, wenn Zink, Zinn oder die Radikale der Alkalien in Säuren aufgelöst werden. Die Auflösungen des Eisens sind bläulich, grün, gelb oder roth. Kommt Eisen in Berührung mit einer Flüssigkeit, welche salpetrige Säure enthält, so erleidet es eine Art elektrisch chemischer Veränderung, es löst sich nicht mehr in der Säure auf und bleibt blank darin liegen. Taucht man es z. B. in eine saure Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so schlägt es zuerst einen Theil das Silbers nieder, bis sich zugleich ein wenig salpetrige Säure gebildet hat; alsdann ändert sich das Verhalten. Das Silber löst sich wieder mit Heftigkeit auf und das Eisen bleibt blank und unangegriffen liegen. Es schlägt nun eine andere Silberauflösung nicht mehr nieder, eben so wenig eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Indessen dauert

dieser veränderte Zustand nicht lange; bei reinem Eisen geht er sehr schnell vorüber, bei Stahl dagegen erhält er sich länger, z. B. eine Woche lang und darüber. Auch durch einige Minuten langes Eintauchen in kaustisches Ammoniak wird diese Eigenschaft dem Stahl ertheilt. Diese Veränderung verhält sich ganz so, als wäre das Eisen ein elektronegativeres Metall geworden. Bei den Versuchen mit dem elektromagnetischen Multiplicator verhält es sich, so lange dieser Zustand dauert, sowohl gegen Silber als Kupfer negativ. Diese Veränderung besteht bloss auf der Oberfläche; schleift man diese ab, so bekommt die neugebildete Oberfläche die Eigenschaft von gewöhnlichem Eisen, sie überzieht sich z. B. in einer Kupferauflösung sogleich mit Kupfer, und determinirt dann eine Fällung auf dem übrigen, wie auf dem negativeren Metall in einem elektrischen Paar. Diese Veränderung in den elektrischen Eigenschaften ist in der That sehr merkwürdig, und ist wahrscheinlich von derselben Natur wie diejenige, deren ich im I. Theile erwähnte und die in den Metallen bei Ritter's Ladungssäule entsteht. Schon beim Ammoniak habe ich die Veränderung angeführt, die das Eisen beim Glühen in einem Strom von trocknem Ammoniakgas erleidet; es bleibt nun noch zu untersuchen übrig, ob sie nicht in einem höheren Grad derselben Art von Erscheinungen ihren Grund hat.

Das Atom des Eisens wiegt 339,205 und wird mit Fe bezeichnet. Sein Doppelatom, Fe, wiegt 678,409.

Eisenoxyde. Ueber die Oxydationsstufen des Eisens und über das quantitative Verhältniss zwischen dem Sauerstoff und dem Metall, hat man viel gestritten. Man hat geglaubt, dass es drei Eisenoxyde gäbe, ein weisses, ein schwarzes und ein rothes; aber Versuche haben bewiesen, dass wir nur zwei kennen, das schwarze und das rothe, welche beide Salzbasen sind.

1. Eisenoxydul. Es ist einer von den Körpern, die am schwierigsten rein und in isolirter Form zu erhalten sind. Es kann durch Niederschlagen aus Eisenoxydulsalzen nicht erhalten werden, weil es während des Waschens und Trocknens auf Kosten der Luft so schnell oxydirt wird, dass sich der grösste Theil davon in Oxyd verwandelt. Am besten soll man es, nach Bucholz's Versuchen, bekommen, wenn

Eisen in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirt wird. Es ist schwarz von Farbe, öfters metallischglänzend, spröde und bei einer sehr hohen Temperatur schmelzbar zur spröden, schwarzen, glänzenden Masse, die nicht im Geringsten glasartig ist. Wie geglühte Thonerde und Zirkonerde u. m. a., löst es sich nach dem Glühen sehr schwer in Säuren auf; aber die Salze, welche es giebt, sind ganz dieselben, wie diejenigen, welche man erhält, wenn metallisches Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas von den Säuren aufgelöst wird. Es wird vom Magnet gezogen und kann selbst magnetisch werden. Es kommt in der Natur nicht rein vor, sondern es ist immer mit einem anderen Körper verbunden. Im Magneteisensteine z. B. ist es mit Eisenoxyd, im magnetischen Eisensande und Titaneisen überhaupt mit Titansäure verbunden. Das Eisenoxydul kann mit Wasser zu einem *Hydrat* verbunden werden, welches man als einen weissen Niederschlag bekommt, wenn ein Oxydulsalz mit kaustischem Alkali niedergeschlagen wird. Dieser Niederschlag wird durch die geringste Einwirkung der Luft grau, darauf grün, dann schwarzblau und endlich gelb. Kocht man ihn in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe, so nimmt er in Folge der Abscheidung des Wassers eine schwarze Farbe an, eben so wie es mit verschiedenen anderen Hydraten, z. B. mit dem des Zinnoxyduls und des Kupferoxyds, geschieht.

Im Eisenoxydul sind 100 Th. Eisen mit 29,48 Sauerstoff verbunden, oder es enthält 77,23 proc. Metall und 22,77 proc. Sauerstoff, und besteht aus 1 Atom Eisen und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Fe}$, sein Atom wiegt 439,205.

2. *Eisenoxyd.* Es bildet, wie ich schon oben anführte, eines der häufigeren Eisenerze, nämlich den Eisenglanz und den Rotheisenstein. Oft ist es krystallisirt, in Formen des rhomboëdrischen Systems, die völlig mit denen der krystallisirten Thonerde (des Corunds) übereinkommen. In diesem Zustande besitzt es eine schwärzlich graue Farbe und Metallglanz; zu Pulver gerieben aber wird es braunroth. Künstlich erhält man es durch Calcination von Eisenrost, von Eisenvitriol oder von einem salpetersauren Eisensalz in einem Tiegel, bis alle Säure ausgetrieben ist.

Das Eisenoxyd bildet ein ganz unmagnetisches, bräun-

lich rothes Pulver, dessen Farbe aber nach ungleichem Aggregatzustand verschieden ausfällt, wie es auch bei den verschiedenen Arten des natürlich vorkommenden Oxyds der Fall ist. Durch Glühen von basischem schwefelsauren Eisenoxyd erhält man es von einer sehr schönen rothen Farbe; von schwefelsaurem Eisenoxyd wird es dunkeler, von salpetersaurem Eisen schwarzbraun, und ich habe bei Prozessen im Grossen gebildetes Eisenoxyd gesehen, welches beinahe schwarz war und dessen ungeachtet keine Spur von Eisenoxydul enthielt. Alle diese Farbenspiele finden bei völlig gleicher Zusammensetzung statt; beim Bleioxyd, beim Zinnober u. m. a., haben wir schon ähnliche Beispiele gesehen. In sehr hoher Temperatur wird das Eisenoxyd zersetzt, es entwickelt Sauerstoffgas, und verwandelt sich in eine weiter unten zu beschreibende Verbindung von Oxyd und Oxydul. Diess ist die Ursache, warum das Eisen, bei seiner Verbrennung in Sauerstoffgas, nicht Eisenoxyd bildet. Es ist nicht flüchtig, wiewohl man aus seinem Vorkommen in krystallisirtem Zustande in den Kratern mancher Vulcane vermuthen sollte, es habe sich von unten herauf sublimirt. Mitscherlich hat jedoch gezeigt, dass es in diesen Fällen aus flüchtigem Eisenchlorid gebildet wird, indem dessen Dämpfe durch Wasser in entweichende Chlorwasserstoffsäure und in sublimirendes Eisenoxyd zersetzt werden. Dieselbe Erscheinung hat man zuweilen Gelegenheit in Töpferöfen zu beobachten, worin die Thonwaare mit Kochsalz glasirt wird, wobei sich Natron, und mit dem Eisenoxyd des Thons, Eisenchlorid bildet, welches sich dann auf die erwähnte Art zersetzt. Dieselbe scheinbare Sublimation von krystallisirtem Eisenoxyd kann man ganz im Kleinen beobachten, wenn man in einem bedeckten Tiegel calcinirten Eisenvitriol mit Kochsalz zusammenschmilzt, wobei sich zwischen den Fugen des Tiegels und auf dessen Rändern krystallisirtes Eisenoxyd absetzt.

Das geglühte Oxyd wird von den Säuren, wenn sie nicht concentrirt sind, nur langsam aufgelöst, aber es löst sich unendlich leichter als das geglühte Oxydul auf. Dessen ungeachtet hat es eine schwächere Verwandtschaft zu den Säuren und wird vom Oxydul niedergeschlagen, wenn dieses in feuchtem Zustande mit Oxydsalzen gemengt wird. Ver-

sucht man, aus einem Oxydsalze das Oxyd mit einem Alkali oder einer Erde niederzuschlagen, so bekommt man es niemals rein; denn wenn die Quantität des Alkali's zu geringe ist, so schlägt sich ein basisches Oxydsalz nieder, und wenn es die zur Sättigung der Säure nöthige Quantität übersteigt, so verbindet sich das niedergeschlagene Eisenoxyd mit einem Theil des Ueberschusses. Bedient man sich bei dieser Fällung des Ammoniaks, so kann dieses durch Glühen vertrieben werden. Diese Niederschläge sind dunkelrothbraun, sehr voluminös und schrumpfen im Trocknen zur schwarzen, geborstenen Masse zusammen, die einen glasigen Bruch hat. Sie enthalten immer zugleich eine Portion Wasser, das bei dem Glühen zuerst entweicht. Schlägt man Eisenoxyd aus einem Oxydsalze mit im Ueberschuss zugesetztem kaustischen Ammoniak nieder, wäscht den Niederschlag wohl, trocknet und erhitzt ihn in einem Platintiegel bis zum anfangenden Glühen, so entweichen zuerst Wasser und Ammoniak, und darauf, wenn die Temperatur des Oxyds von dunkeler Rothglühhitze zum vollen Glühen überzugehen anfängt, tritt dieselbe Art von Feuererscheinung ein, welche ich schon bei der Zirkonerde und dem Chromoxyd angeführt habe.

Wird das Eisen in einer grösseren Quantität Wassers allmälig oxydirt, so bildet es um sich einen hellpomeranzengelben, leichten Niederschlag, welcher *Eisenoxydhydrat* ist und 14,7 proc. Wasser enthält. Das Eisenoxyd enthält darin 2 Mal so viel Sauerstoff als das Wasser, d. h. es besteht dieses Hydrat aus 3 Atomen Wasser und 2 At. Eisenoxyd, $\overline{\overline{F}}e^2 \dot{H}^3$. Es kommt natürlich vor und bildet, wie schon oben erwähnt wurde, eines der Eisenerze, den Brauneisenstein. Die reinen Arten haben ein faserig krystallinisches Gefüge und dunkelbraune Farbe; ihre Oberfläche ist öfters kugelig, glatt und glänzend und von schwarzer Farbe. Ausserdem macht das Eisenoxydhydrat einen Hauptbestandtheil der Thoneisensteine, der Sumpferze, der Ocherarten aus, in denen es theils mit Thon, Kalk, Sand gemengt, theils mit Kieselsäure und gewissen aus Pflanzensubstanzen gebildeten, elektronegativen Körpern verbunden enthalten ist. Ein ähnliches kieselsäurehaltiges, ocherartiges, gelbes Eisenoxydhydrat erhält man, wenn man die Verbindung von Kiesel mit Eisen in Wasser rosten lässt.

Im

Im Eisenoxyd sind 100 Th. Eisen mit 44,21, oder mit $1\frac{1}{2}$ mal so viel Sauerstoff als im Eisenoxydul enthalten. Es besteht aus 1 Doppelatom Eisen und 3 At. Sauerstoff, $\ddot{\text{Fe}}$, sein Atom wiegt 978,409, und es enthält 69,34 proc. Eisen und 30,66 Sauerstoff.

Vom Eisenoxyd macht man mannigfaltige Anwendung. Es wird als Farbe sowohl im Zustande von Hydrat (Ocher), als auch calcinirt angewendet. In Schweden werden damit ganz allgemein die hölzernen Häuser angestrichen, indem es das Holz vor Verwesung bewahrt.

Das natürlich vorkommende, krystallisirte Eisenoxyd ist so hart, dass es am Stahle Funken giebt; man schleift und polirt es (als Blutstein), um damit Gold und Silber zu poliren, und selbst das gebrannte, rothe Oxyd wird, feingerieben und geschlämmt, als Polirpulver angewandt. Zu diesem Zwecke wird es mit den geringsten Kosten aus künstlichem Schwefeleisen bereitet, welches man röstet, bis aller Schwefel oxydirt und verflüchtigt ist; dieses erfordert lange Zeit und gegen das Ende der Operation eine starke Hitze. Nach Faraday bekommt man ein sehr schönes Polirpulver, welches man nicht zu schlämmen braucht, wenn ein Theil gerösteter Eisenvitriol mit 2 bis 3 Theilen Kochsalz sehr innig gemengt und nachher dem Feuer ausgesetzt wird, so lange sich noch saure Dämpfe entwickeln. Man erhält dann schwefelsaures Natron mit einem dunkelbraunen Eisenoxyd gemengt. Das Salz wird in Wasser aufgelöst und das Oxyd bleibt in feinen dunkelbraunen Schuppen zurück.

Wird das Eisenoxyd in gelinder Hitze mit Erden oder Glasflüssen zusammengeschmolzen, so bekommt man ein Glas, welches, so lange es heiss ist, eine blutrothe Farbe hat, aber nach dem Erkalten gelblich, grün oder dunkelbouteillengrün wird, je nachdem es mit mehr oder weniger Oxyd versetzt war. Die Farbe des grünen Glases rührt von einem Eisengehalt in den Materialien her, aus denen man das Glas bereitet. Bei diesem Zusammenschmelzen wird das Oxyd in Oxydul verwandelt, wodurch die grüne Farbe entsteht. Wenn das Schmelzen mit Vorsicht verrichtet wird, so kann man das Eisenoxyd unzersetzt mit den Glasflüssen verbinden. Das Glas wird nach dem Abkühlen gelblich oder roth. Aus dieser Ursache verbessert man auf den Glashütten die Klar-

heit des Glases durch Zusatz von Manganoxyd, weil dieses das Eisenoxydul oxydirt und selbst in Oxydul verwandelt wird, in welchem Zustande diese beiden Oxyde das Glas am wenigsten färben. Ein mit Eisenoxyd völlig gesättigtes Glas bekommt nach dem Erkalten eine schöne rothe Farbe; in der Glasmalerei wird es als wichtigste rothe Farbe angewendet. Die Gegenwart von Eisenoxyd in unseren Thonarten giebt den Ziegelsteinen ihre rothe Farbe, und je mehr Eisenoxyd ein Thon enthält, desto leichter wird er verglast; daher schätzt man die Ziegelsteine um so höher, je weniger sie nach dem Brennen roth aussehen.

Einige Chemiker nehmen ein drittes Eisenoxyd zwischen dem Oxyd und dem Oxydul an. Es ist dasselbe, welches die gewöhnlichen schwedischen Eisenerze, nämlich den Magneteisenstein, bildet und öfters in regelmässigen Octaëdern vorkommt, die man, besonders bei Fahlun und in Tyrol, von einer ausgezeichnet regelmässigen Form und bedeutenden Grösse findet. Wird dieses Oxyd in einer verstopften Flasche mit weniger Chlorwasserstoffsäure, als zu seiner Auflösung nöthig ist, digerirt, so wird Oxydul aufgenommen und es bleibt Oxyd mit rother Farbe unaufgelöst zurück; oder löst man es vollständig in einer Säure auf und fügt zu dieser Lösung kohlensauren Kalk, so schlägt sich das Eisenoxyd nieder und es bleibt das Eisenoxydul aufgelöst. Man muss also das Magneteisen als eine Verbindung von Eisenoxyd mit Eisenoxydul betrachten. Es enthält 28,215 proc. Sauerstoff, oder 100 Th. Metall sind darin mit 39,29 Th. Sauerstoff verbunden, was offenbar in keinem wahrscheinlichen Verhältniss zu den Sauerstoffmengen im Oxydul und im Oxyd steht, wenn dieses intermediäre Oxyd als eine eigene Oxydationsstufe betrachtet wird; aber wenn man es als eine Verbindung des Oxyds mit dem Oxydul ansieht, so treffen diese Zahlen gerade mit einem solchen Verhältniss überein, dass das Oxyd 3mal so viel Sauerstoff als das Oxydul enthält. Es besteht demnach aus 69 proc. Eisenoxyd und 31 proc. Eisenoxydul, oder aus 1 Atom von jedem, $\dot{Fe}\,\dddot{\overline{Fe}}$. Wir geben dieser Verbindung den Namen Eisenoxyd-Oxydul, *Oxydum ferroso-ferricum*. Diese Oxydverbindung wird auch öfters auf dem nassen Wege gebildet, wobei sich die beiden Oxyde einander sättigen und sich dadurch auf diesem Oxy-

dationspunkte erhalten. Einige Oxydulsalze, besonders arseniksaures und phosphorsaures Eisenoxydul, oxydiren sich mit grosser Leichtigkeit, bis die Base Eisenoxyd-Oxydul wird, wobei ersteres eine grüne, und letzteres eine blaue Farbe annimmt. Uebergiesst man sie in diesem Zustande mit kaustischem Kali, so bekommt man ein schwarzes Oxyd, welches Eisenoxyd-Oxydul ist. Nach Liebig und Wöhler erhält man dieses Doppeloxyd auch, wenn man festes Eisenchlorür mit überschüssigem kohlensaurem Natron vermischt und in einem Tiegel erhitzt; nach dem Ausziehen des Salzes mit Wasser bleibt das Doppeloxyd als ein schwarzes Pulver zurück, welches sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt. Nach denselben erhält man ein Hydrat von Eisenoxyd-Oxydul, wenn man dieses in Chlorwasserstoffsäure auflöst und die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak fällt. Es entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag, der sich ohne höhere Oxydation auswaschen und trocknen lässt, und der dieses Hydrat ist. Nach dem Trocknen bildet es eine zusammengebackene schwarze Masse mit glasigem Bruch, die ein dunkelbraunes Pulver giebt. Durch gelinde Hitze kann das Wasser ausgetrieben werden, worauf ein schwarzes Pulver zurückbleiht. Dieses Doppeloxyd ist viel stärker magnetisch, als das Eisen selbst; sogar sein Hydrat ist magnetisch und kann unter der Flüssigkeit mit einem Magnet von freiem Eisenoxyd ausgezogen werden, welches zugleich mit niedergeschlagen sein könnte. Dagegen ist es auffallend, dass das Hydrat des reinen Eisenoxyduls vom Magnet nicht angezogen wird. — Das Eisenoxyd-Oxydul wird auch zu pharmaceutischem Behuf bereitet, auf die Art, dass Eisenfeile mit so viel Wasser gemischt werden, als nöthig ist, um sie gehörig zu durchfeuchten; die Masse wird dann in einem offenen Gefässe gelassen und fängt bald an sich zu erwärmen, welches jedoch, nach Guibourt's Versuchen, nicht höher als zu $+49^0$ geht. Es entwickelt sich von dem sich zu Oxydul oxydirenden Eisen eine kleine Menge Wasserstoffgas, und das Uebrige wird auf Kosten der Luft oxydirt. Man nennt dieses Präparat in der Pharmacie *Aethiops martialis*. Es enthält neben dem Eisenoxyd-Oxydul oft eine bedeutende Menge von Oxydhydrat.

Noch eine andere Verbindung der beiden Oxyde wird

gebildet, wenn grössere Stücke metallischen Eisens längere Zeit einer zur Oxydation des Eisens erforderlichen Hitze ausgesetzt werden. Man nennt das so gebildete Oxyd im Allgemeinen Hammerschlag oder Glühspahn. Es wird besonders auf den Eisenstücken erhalten, woraus Platten gemacht und welche, ehe man sie walzt, lange geglüht werden. Die Oxyd-Rinde muss, ehe das zur Platte bestimmte Eisen unter die Walze kommt, mit einem Hammer abgeschlagen werden. Ich habe Gelegenheit gehabt ein solches Stück Eisen zu untersuchen, welches 24 Stunden lang im Ofen gewesen war. Es war mit einer 1½ Linie dicken Kruste überzogen, auf deren Querbruch man sehen konnte, dass die Masse in zwei bestimmte Lagen getheilt war. Die innere war dunkel, blasig, ohne besonderen Glanz und wurde schwach vom Magnet gezogen. Die äussere hatte auf der vorderen Seite eine dünne Lage von Eisenoxyd, woselbst sie rothen Strich gab. Ihr Bruch ist dicht, glänzend und hat eine eisengraue Farbe. Sie ist hart und zähe und wird vom Magnet stärker gezogen als die innere Lage. Mosander hat diese beiden verschiedenen Schichten untersucht und hat gefunden, dass die innere aus 72,92 proc. Eisenoxydul und 27,08 Eisenoxyd besteht, welche dann in einem solchen Verhältnisse verbunden sind, dass das Oxydul doppelt so viel Sauerstoff enthält als das Oxyd; die Verbindung besteht also aus 6 Atomen Oxydul und 1 At. Oxyd, $\dot{F}e^6 \dddot{\bar{F}}e$. Die äussere Schicht dagegen fand Mosander zusammengesetzt aus 64,23 proc. Oxydul und 35,77 Oxyd; als er aber die äussere Hälfte der äussersten Schicht, so wie die innere Hälfte besonders analysirte, fand er, dass die Menge des Oxyds von aussen nach innen zu abnahm, und dass dieses keine homogene Masse ist, welches dagegen mit der inneren der Fall war. Berthier, welcher diese Schichten nicht einzeln, sondern zusammen und von Oxydkrusten analysirte, welche viel dünner waren, als die von Mosander untersuchten, fand bei seinen Versuchen 34 bis 36 proc. Oxyd, und schliesst daraus, dass diese Masse eine eigenthümliche, neue Oxydationsstufe des Eisens sei, in welcher sich das Eisen mit einer Quantität Sauerstoff verbinde, welche sich zu dem Sauerstoff im Oxydul verhält, wie 7 : 6; in Folge dessen sich das Eisen, wenn man das Eisenoxyd-Oxydul, wie ich anführte, ebenfalls

als eine besondere Oxydationsstufe betrachtet, mit Sauerstoff in den Verhältnissen 6, 7, 8 und 9 verbinden würde. **Berthier** hat noch eine Stütze für diese Vermuthung in dem Umstand gesucht, dass, wenn Eisenoxyd ohne Fluss im Kohlentiegel reducirt wird, man eine zusammenhängende Masse erhält, welche zu äusserst, d. h. zunächst der Kohle, aus stahlartigem Eisen besteht, inwendig aber dasselbe Oxyd ist, welches sich auf den Eisenplatten bildet. Es ist indess wahrscheinlich, dass hier, so wie auf letzterem, eine an Oxydul reichere Verbindung dem Eisen zunächst sitze, und man könnte erwarten, dass das Ganze aus derselben Verbindung gebildet sei, woraus die innerste Schicht auf den erwähnten Platten bestand. Es würde übrigens völlig unrichtig sein, für eine in allen Punkten gleich zusammengesetzte, homogene Masse eine Verbindung zu halten, die unter solchen Umständen gebildet wird, dass sie von der einen Seite mit dem einen, und von der andern mit dem anderen Bestandtheil versehen wird. Die bestimmte Abtheilung in zwei Lagen scheint für die homogene Beschaffenheit einer jeden Lage zu sprechen, obgleich es wohl möglich ist, dass diese Trennung erst während des Erkaltens durch die ungleiche Zusammenziehung der äusseren und inneren Theile entsteht. — Hiermit mag es sich nun verhalten, wie es wolle, so kann es auf keinen Fall richtig sein, diese Verbindungen als besondere Oxydationsstufen des Eisens zu betrachten, indem man im Mineralreich Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul findet, in welchen das Eisenoxydul ersetzt wird theils von Zinkoxyd, und theils von Manganoxydul, und andere, in welchen das Eisenoxyd von Chromoxyd ersetzt wird, ohne dass im Mindesten die Krystallform verändert wird, aus demselben Grunde, wie ich schon zuvor erwähnte, dass **Mitscherlich** gezeigt hat, dass Phosphorsäure in einer krystallisirten Verbindung Arseniksäure, ohne Veränderung der Form, ersetzen kann.

Schwefeleisen. Die Verwandtschaft des Eisens zum Schwefel ist sehr gross. Erhitzt man eine eiserne Stange in einer Esse vor dem Gebläse, bis sie die Schweisshitze erhalten hat und zu sprühen anfängt, nimmt sie darauf heraus und bestreut sie mit Schwefel, so wird das Eisen aufgelöst und es tröpfelt flüssiges Schwefeleisen in grossen Tropfen herab. Stellt man auf eine Eisenstange, die zu dieser Hitze

gebracht ist, ein Stück Stangenschwefel, von rundem, ovalem oder viereckigem Umkreis, so geht es in wenigen Sekunden durch, und das Loch hat die bestimmte Form des Schwefelstücks. Auf Stahl geschieht dieses noch geschwinder. Das Gusseisen lässt sich aber auf diese Weise weder durchbohren, noch mit Schwefel verbinden, sondern der Schwefel verdampft vollständig. Von dem Eisen kennen wir fünf Schwefelungsstufen.

1. *Erstes Eisenuntersulfuret.* Es wird, nach Arfvedson's Versuchen, erhalten, wenn man basisches schwefelsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas glüht. Wasser und schweflige Säure entweichen, und ein schwarzgraues Pulver, welches, mit einem harten Körper gerieben, einen grauen metallischen Strich giebt, bleibt zurück. Es enthält 93,1 proc. Eisen und 6,9 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen 7,412 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 8 At. Eisen und 1 At. Schwefel, $Fe^8 S$. Es löst sich auf Kosten des Wassers in Säuren leicht auf, indem ein Gemenge von 7 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas entwickelt wird.

2. *Zweites Eisenuntersulfuret*, gleichfalls von Arfvedson entdeckt. Es wird durch eine gleiche Behandlung des wasserfreien, schwefelsauren Eisenoxyduls erhalten. Schweflige Säure und Wasser werden gebildet und das Schwefeleisen bleibt pulverförmig zurück, dem vorhergehenden im Aeusseren vollkommen ähnlich. Diese Schwefelungsstufe ist in verschiedenen Gemischen von Schwefelmetallen, die sich bei Hüttenprozessen, namentlich dem Silberschmelzprozesse, bilden, enthalten. Es enthält 77,13 proc. Eisen und 22,87 Schwefel, oder 100 Th. Eisen nehmen darin 29,648 Th. Schwefel auf. Es besteht aus 2 At. Eisen und 1 At. Schwefel, $\acute{F}e$, und sein At. wiegt 879,574. In Säuren löst es sich auf mit Entbindung von 1 Volumen Wasserstoffgas und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas. Wird Schwefelwasserstoffgas über diese beide Arten von Schwefeleisen in glühendem Zustande geleitet, so nehmen sie daraus den Schwefel auf und verwandeln sich zu Schwefeleisen von derselben Schwefelungsstufe, wie im natürlichen Magnetkies.

3) *Eisensulfuret.* Man erhält es am besten auf dem trockenen Wege, wenn man dünne zerschnittene Eisenplatten

in einem verschlossenen Gefässe mit Schwefel erhitzt. Bei anfangendem Weissglühen verbrennt das Eisen im Schwefelgase und bedeckt sich mit einer Rinde von Schwefeleisen. Die Masse wird erhitzt, bis aller überflüssige Schwefel in einer anhaltenden Glühhitze abdestillirt ist. Wenn es nach dem Abkühlen herausgenommmen und das Eisen gebogen wird, so fällt das Schwefeleisen ab, welches metallischglänzend und im Bruch gelblich ist, ein gelbliches Pulver giebt und vom Magnet gezogen wird. Es ist so zusammengesetzt, dass, wenn Säuren es auflösen, kein Schwefel unaufgelöst zurückbleibt, und das dabei entwickelte Schwefelwasserstoffgas ohne Rückstand in kaustischem Kali aufgelöst wird. Das Eisen und der Schwefel befinden sich also darin in demselben Verhältnisse wie im schwefelsauren Eisenoxydul. Wenn bei der Bereitung von Schwefeleisen die Hitze hinreichend ist, das neugebildete Schwefeleisen zu schmelzen, so wird das Eisen aufgelöst, falls ein Ueberschuss davon anwesend ist, und man erhält eine niedrigere Schwefelungsstufe beigemengt, die bei der Auflösung in Säuren viel Wasserstoffgas giebt, das von kaustischem Alkali nicht absorbirt wird. Ist aber Schwefel im Ueberschuss vorhanden, so bekommt man eine Verbindung, die bei der Auflösung in Säuren Schwefel zurücklässt, von der ich weiter unten mehr anführen werde. Daher kann die völlig gesättigte Verbindung nur auf die schon angeführte Art erhalten werden, wobei die Temperatur nicht gestattet, dass sich das Eisen auflöst, aber wobei dieses den ganzen Ueberschuss von Schwefel aufnimmt, welcher sich an der äusseren, aus Schwefeleisen bestehenden Rinde könnte gebildet haben. — Man kann diese Verbindung auch auf dem nassen Wege erhalten, wenn man eine Auflösung eines Eisenoxydulsalzes mit einem Sulfhydrat niederschlägt. Der Niederschlag ist schwarz. Auf ein Filtrum gesammelt und gewaschen fängt er an sich aufzulösen, sobald der Ueberschuss des Fällungsmittels beinahe abfiltrirt ist, und die durchgehende Flüssigkeit wird grün, obgleich sie sehr wenig aufgelöst enthält. Versetzt man diese Flüssigkeit mit Ammoniumsulfhydrat, so löst sich der Niederschlag nicht auf, und wenn sich etwas würde aufgelöst haben, setzt es sich ab, wenn die Flüssigkeit erwärmt wird. Wenn man den schwarzen, noch nassen Niederschlag an der Luft stehen

lässt, so nimmt er nach einigen Stunden eine grauweisse Farbe an, weil sich das Eisen oxydirt und die Farbe des Schwefels sichtbar wird.

Diese Verbindung kommt im Mineralreich selten vor; in diesem Falle ist ihre Anwesenheit in Gruben gefährlich, weil sie sich bei der Einwirkung der Luft und der Feuchtigkeit in schwefelsaures Eisenoxydul zu verwandeln anfängt, wobei die Temperatur oft bis zum Entzünden steigt. In den englischen Steinkohlengruben z. B. ist es bisweilen geschehen, dass grosse zusammengelegte Vorräthe von Steinkohlen, welche dieses Schwefeleisen enthielten, nach einem starken Regen sich entzündet haben und verbrannt sind; daher scheidet man jetzt mit Sorgfalt diese Verbindung von den Kohlen ab. In Kilkerran in Ayrshire gerieth aus dieser Ursache vor mehr als 70 Jahren eine grosse Kohlengrube in Brand. In Johnstown, nahe bei Paisley, entzündete sich ein sehr mächtiges Steinkohlenflötz, welches mit der äussersten Heftigkeit brannte; an einer Stelle war eine Länge von 100 Klaftern in vollem Weissglühen, und die Flamme stieg 100 Fuss aus der Grubenöffnung empor; aber es gelang, die Grube voll Wasser zu pumpen und das Feuer auf diese Art zu löschen. Weniger selten kommt diese Verbindung mit der höheren Schwefelungsstufe des Eisens mechanisch gemengt vor, z. B. in einem Theil der Schwefelkieskugeln. Diese haben dann die Eigenschaft, mit der Zeit aufzuschwellen und zu einem efflorescirten Salzmehl von schwefelsaurem Eisenoxydul, mit feinerem und gröberem Pulver von Schwefeleisen mechanisch gemengt, zu zerfallen. Man hat bisweilen diese Verbindung in vitriolhaltigem Wasser durch die reducirende Einwirkung der Verwesung von Pflanzen- oder thierischen Stoffen krystallisirt gefunden; aber dazu ist eine längere Zeit nöthig, und die Verbindung enthält nicht selten bedeutende Mengen der höheren Schwefelungsstufe des Eisens. Dieser höhere Schwefelgehalt, wozu im Salz der Schwefel fehlt, entsteht dann aus der gleichzeitigen Zersetzung anderer schwefelsaurer Salze, deren Basis sich dabei mit Kohlensäure verbindet. So bildet sich, nach Bischof's Untersuchungen, öfters Schwefeleisen in Flüssigkeiten, die zugleich kohlensaures Eisenoxydul, schwefelsauren Kalk und eine organische Materie aufgelöst enthalten.

Das Eisensulfuret ist eine Schwefelbase. Nach Berthier löst es sich im Schmelzen in seinem zweifachen Gewicht kohlensauren Natrons auf, und bildet damit nach dem Erkalten eine schwarze, krystallinische, magnetische Masse. Es verdient untersucht zu werden, in welcher Art sich die Bestandtheile darin umgesetzt haben. — Im Mineralreich kommt eine Verbindung dieses Eisensulfurets mit Kupfersulfuret vor, welche Buntkupfererz genannt wird, und worin das Kupfersulfuret doppelt so viel Schwefel als das Eisensulfuret enthält. Sie besteht aus 1 At. Eisensulfuret und 2 At. Kupfersulfuret, $\acute{F}e + 2\acute{C}u$.

Das Eisensulfuret besteht aus 62,77 proc. Eisen und 37,23 Schwefel, oder 100 Eisen sind darin mit 59,47 Schwefel verbunden. Es enthält 1 Atom von jedem Element, $\acute{F}e$, und sein Atom wiegt 540,370.

4. *Eisensesquisulfuret.* Es kann auf dem nassen Wege erhalten werden, wenn eine neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd zu einer Auflösung eines Sulfhydrats tropfenweise gegossen wird. Es bildet einen schwarzen Niederschlag, welcher im Trocknen in der Luft zersetzt wird. Man bekommt ihn nicht, wenn das Schwefelsalz in die Eisenauflösung getröpfelt wird, deren Eisenoxyd sich dann zum Oxydul reducirt, indem Schwefel niederfällt. Diese Schwefelungsstufe kann auch auf trocknem Wege erhalten werden, wenn Eisenoxyd, höchstens bis zu $+100^{0}$ erhitzt, einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich Wasser bildet. Die Operation, welche sehr langsam geht, wird so lange fortgesetzt, als sich noch Wasser erzeugt. Wird während des Versuches die Temperatur erhöht, so wird das Schwefelwasserstoffgas vom Eisen zersetzt, es wird Wasserstoffgas entwickelt und die folgende Schwefelungsstufe erhalten. Man kann sie auch erhalten, wenn künstlich dargestelltes, wohl getrocknetes Eisenoxydhydrat bei gewöhnlicher Temperatur einem Strom von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt wird, wobei sich die Masse gelinde erwärmt und Wasser entwickelt wird. Bedient man sich eines feuchten Hydrates, so geht die Zersetzung schnell vor sich, und ohne dass man eine Erwärmung bemerkt. Es muss dann im luftleeren Raume getrocknet werden, weil es sich in der Luft sehr schnell in ein Gemenge von Eisenoxyd und Schwefel

verwandelt. Aber einmal vollkommen ausgetrocknet, erhält es sich an der Luft unverändert. — Dieses Schwefeleisen hat eine graue, etwas in's Gelbe ziehende Farbe, besitzt aber keine so gelbe Farbe und nicht so grossen Glanz wie der gewöhnliche Schwefelkies. Gelinde im luftleeren Raume erhitzt, erhält es mehr Glanz und eine gelbere Farbe. Es wird nicht vom Magnet gezogen. Beim anfangenden Glühen wird es zersetzt und giebt $^{2}/_{9}$ seines Schwefelgehaltes ab, indem es sich in Magnetkies verwandelt. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst es sich auf mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und mit Hinterlassung der nächsten Schwefelungsstufe, welche die Form der Stücke beibehält, aber, in noch feuchtem Zustande, so fein zertheilt ist, dass es sich ohne Widerstand mit dem Finger auf die Haut streichen lässt; nach dem Auswaschen und Trocknen aber gewinnt es Festigkeit und Zusammenhang.

Das Eisensesquisulfuret ist ebenfalls eine Schwefelbase. Das Eisen nimmt darin $1\frac{1}{2}$ mal so viel Schwefel als im vorhergehenden auf, es ist also in seiner Zusammensetzung dem Eisenoxyd proportional. Es enthält 52,92 proc. Eisen und 47,08 Schwefel, oder 100 Eisen nehmen darin 88,97 Schwefel auf. Es besteht also aus 2 Atomen Eisen und 3 At. Schwefel, $\overset{'''}{Fe}$, und sein Atom wiegt 1281,904. Wenn sich die beiden Elemente bis zum Maximum oxydiren, so entsteht daraus schwefelsaures Eisenoxyd.

Dieses Schwefeleisen kommt im Mineralreich in Verbindung mit der ersten Schwefelungsstufe des Kupfers vor und bildet damit das häufigste Kupfererz, den sogenannten Kupferkies. Das Eisen ist darin mit 3 mal so viel Schwefel als das Kupfer verbunden, oder er enthält 1 Atom von jedem Schwefelmetall, $\overset{'}{Cu}\overset{'''}{Fe}$.

5. *Eisenbisulfuret.* Mischt man auf dem trockenen Wege bereitetes Schwefeleisen mit der Hälfte seines Gewichts Schwefel, reibt beide wohl zusammen und destillirt den Schwefel bei einer Temperatur ab, die nicht bis zum Glühen geht, so verbindet sich das Eisen mit noch einmal so viel Schwefel und bildet ein voluminöses, dunkeles, gelbliches, metallisches Pulver, welches nicht mehr vom Magnet gezogen, und von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure nicht im geringsten angegriffen wird. Man erhält diese Schwe-

felungsstufe auch so, dass Eisenoxyd oder dessen Hydrat in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas einer Hitze ausgesetzt wird, die über + 100°, aber nicht bis zum vollem Glühen geht. Bei der ersten Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Oxyd bildet sich sowohl schweflige Säure als Wasser, und da das schwefligsaure Gas eine Portion Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so geht das Wasser von Schwefel stark milchig über. Dabei fängt folglich sich eine der niedrigeren Schwefelungsstufen zu bilden an, die sich dann aber auf Kosten des Gases mit mehr Schwefel verbindet und freies Wasserstoffgas entwickelt. Die Operation ist beendigt, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht zunimmt. Wählt man zu diesem Versuche natürlich vorkommende Krystalle von Eisenoxyd-Oxydul, Eisenoxyd, Eisenoxydhydrat oder kohlensaurem Eisenoxydul, so werden diese zersetzt, ohne ihre Form zu verändern, und man erhält Schwefeleisen in einer fremden Krystallform, welches den Glanz des natürlichen Krystalles und zum Theil auch seine Durchgänge behält, wenn der Krystall natürliche Spaltungen gehabt hat, die aber noch zusammenhielten. Eine ähnliche Erscheinung trifft man bisweilen im Mineralreich, dass nämlich eine krystallisirte Verbindung, mit Beibehaltung ihrer Form, in eine andere übergegangen ist, was man dann Afterkrystalle, *Epigenie,* nennt. Es ist z. B. etwas sehr gewöhnliches, dass man Schwefeleisen in Eisenoxyd verwandelt findet, welches die Form des Schwefeleisens beibehalten hat. Diese Krystalle sind goldhaltig und man vermuthet, dass irgend eine elektrisch-chemische Wirkung des Goldes die Veränderung verursacht habe, welche indess, hinsichtlich des Verschwindens des Schwefels, schwer zu erklären ist. Ein ähnlicher Fall findet mit dem auf die zuvor angeführte Weise dargestellten Schwefeleisen statt, dass nämlich das Schwefeleisen, wenn die Operation unterbrochen wird, noch ehe sich alles bis zum Maximum mit Schwefel verbunden hat, und folglich noch etwas auf einer niedrigeren Schwefelungsstufe übrig ist, sich an der Luft, zumal wenn sie feucht ist, innerhalb weniger als 48 Stunden mit einer weissen Vegetation von Salzkrystallen überkleidet, welche schwefelsaures Eisenoxydul sind, und welches so lange fortfährt, bis das übrig bleibende in Eisenbisulfuret verwandelt ist. Diese schnelle Wirkung bei einem

grossen Gehalt der Verbindung an Bisulfuret, und die nicht stattfindet, wenn die Einmengung von letzterem nur unbedeutend ist, scheint eine Folge der starken elektronegativen Relation des Bisulfurets zu der niedrigeren Schwefelungsstufe zu sein. Sicher beruht die Eigenschaft der natürlich vorkommenden Verbindung, zu verwittern, auf einem ganz gleichen Grund.

Das Eisenbisulfuret ist eines der verbreitetsten Mineralien; es bildet den sogenannten Schwefelkies. Der Schwefelkies hat eine hell messinggelbe Farbe und vollkommnen und starken Metallglanz. Er findet sich theils derb, aber sehr oft auch krystallisirt in Würfeln und verschiedenen, davon abgeleiteten Formen. Zuweilen findet man dieses Sulfuret aber auch in Formen, die zu einem ganz anderen Krystallisationssystem gehören. Diese Varietäten, welche man Wasserkies (Strahlkies, Speerkies), nennt, zeichnen sich aus durch eine mehr graulich oder grünlich gelbe Farbe; sie haben genau dieselbe Zusammensetzung wie der Schwefelkies, von dem sie also nur isomerische Modificationen sind. Das spec. Gewicht des Schwefelkieses ist 4,981, und seine Härte so gross, dass er mit dem Stahle Funken giebt. Er ist nicht magnetisch. Von Säuren, ausser Salpetersäure und Königswasser, wird er nicht angegriffen. An der Luft geglüht, verwandelt er sich in rothes Eisenoxyd. Beim Glühen in verschlossenen Gefässen verliert er eine gewisse Menge Schwefel, und verwandelt sich in das folgende Schwefeleisen.

Im Eisenbisulfuret nehmen 100 Th. Eisen 118,62 Th. Schwefel auf, oder es enthält 45,74 proc. Metall und 54,26 Schwefel. Es besteht aus 1 Atom Eisen und 2 At. Schwefel, $\overset{\prime\prime}{Fe}$, und sein Atom wiegt 741,535.

Eine andere Art von Schwefeleisen kommt, wiewohl seltener, im Mineralreich vor. Sie hat eine dunklere Farbe, krystallinische Textur, wird vom Magnet angezogen und deswegen Magnetkies genannt. Man hielt ihn lange gleich zusammengesetzt mit dem Eisensulfuret, bis Stromeyer zeigte, dass er, bei seiner Auflösung in Säuren, Schwefel unaufgelöst zurücklässt, und dass 100 Th. Eisen darin mit 68 Th. Schwefel verbunden sind. Stromeyer fand weiter, dass, wenn gewöhnliches Schwefeleisen in einer Retorte destillirt wird, bis bei vollem Rothglühen der ganze Ueberschuss

von Schwefel verjagt ist, oder wenn Eisen mit überschüssigem Schwefel bei einer Temperatur, welche diesen Ueberschuss austreibt, zusammengeschmolzen wird, man immer dieselbe Verbindung von 100 Th. Eisen mit 68 Th. Schwefel bekommt. Vergleicht man diese Zahl mit den vorher angeführten, so findet man, dass sie zu diesen nicht in den gewöhnlichen einfachen Verhältnissen steht; aber gehen wir bei der Berechnung von der Annahme aus, dass es aus einer Verbindung zweier Schwefelungsstufen gebildet sei, so stimmt jene Zusammensetzung mit einem solchen Verhältniss überein, dass es eine Verbindung von Eisenbisulfuret mit einer Quantität Eisensulfuret ist, welches letztere 3 mal so viel Schwefel als ersteres enthält. Es lässt sich übrigens auf zweierlei Weise zusammengesetzt betrachten: entweder als eine Verbindung von 1 Atom Bisulfuret mit 6 At. Sulfuret, $\overset{\prime}{Fe}{}^{6}\overset{\prime\prime}{Fe}$, oder als eine Verbindung von 5 At. Sulfuret mit 1 At. Sesquisulfuret, $\overset{\prime}{Fe}{}^{5}\overset{\prime\prime\prime}{Fe}$. — Diese Verbindung ist es, welche sich fast immer bei der künstlichen Darstellung von Schwefeleisen bildet.

Das künstliche Schwefeleisen, welches man in der Chemie häufig zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas anwendet, kann auf mehrfache Weise bereitet werden.

1. Man vermischt Eisenoxyd, z. B. feingeriebenen Hammerschlag, innig mit Schwefel, und erhitzt das Gemenge in einem gegen den Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe; es entwickelt sich schwefligsaures Gas und es bleibt Schwefeleisen zurück.

2. Man erhitzt eine eiserne Stange vor dem Gebläse in einer Esse, bis sie die Schweisshitze erhalten hat und Funken sprüht; alsdann nimmt man sie heraus und bestreut sie über einer mit Wasser angefüllten Schale mit Schwefel. Das geschmolzene Schwefeleisen fliesst in die Schale, wird abgekühlt, und darauf von zugleich niedergeflossenem Schwefel abgeschieden.

3. Man erhitzt eine eiserne Stange bis zur Weissglühhitze, und führt das heisse Ende in einen Tiegel, worin man Schwefel gelegt hat. Das Eisen verbrennt dann in dem Schwefelgase, womit sich der Tiegel anfüllt, und das Schwefeleisen fliesst herab. Sobald die Bildung von Schwefeleisen aufhört, wird die Stange wieder erhitzt, es wird mehr Schwefel hin-

eingeworfen, und man kann damit so lange fortfahren, bis der Tiegel voll wird. Diese Methode, welche von Gahn zuerst angewandt wurde, giebt das Schwefeleisen am leichtesten und mit den geringsten Kosten. Da Thontiegel bei diesem Versuche gewöhnlich bersten, so bedient man sich am besten eines aus Gusseisen gemachten Gefässes.

4. Man erhitzt in einem hessischen Tiegel Eisendrehspähne bis zum starken Glühen, und wirft dann eine hinreichende Menge von Schwefel darauf. Das Eisen entzündet sich, und das gebildete Schwefeleisen geräth durch die entwickelte Hitze in Fluss. Allein das so bereitete Schwefeleisen enthält öfters freies Eisen eingemengt, und entwickelt daher bei der Auflösung zugleich freies Wasserstoffgas.

Es ist wahrscheinlich, dass sich Eisenbisulfuret und Sulfuret in noch anderen, als den genannten, Verhältnissen verbinden können.

Stromeyer hat ein natürliches Schwefeleisen untersucht, welches 44 proc. Schwefel enthielt. Dieses stimmt mit einem solchen Verhältnisse überein, dass beide Schwefelungsstufen eine gleiche Quantität Schwefel enthalten.

Es ist zu vermuthen, dass Eisen, mit Schwefelkalium aus seinen Auflösungen niedergeschlagen, auf dem nassen Wege mit noch grösseren Mengen Schwefels verbunden werden könne, als es im Schwefelkies aufnimmt; aber diese Verbindungen sind noch nicht untersucht. — Ob die Auflösung von Schwefeleisen in flüssigem Eisen bestimmte Gränzen habe, oder nicht, ist schwer zu entscheiden. Es scheint, als könnte man sie in allen Verhältnissen zusammenschmelzen, so wie ein Metall mit einem anderen. Eine sehr geringe Menge Schwefels, die bei einer höheren Temperatur mit dem geschmeidigsten Eisen in Berührung kommt, zerstört in der Rothglühhitze seine Geschmeidigkeit und macht es rothbrüchig; und es ist zu diesem Fehler des Eisens so wenig Schwefel hinreichend, dass er nicht selten nur durch eine genaue chemische Analyse entdeckt werden kann *).

*) Wenn rothbrüchiges Eisen, bis zum Glühen erhitzt, in Wasser getaucht wird, haben die Dämpfe den Geruch von Schwefelwasserstoffsäure. Die Schlacke von schwefelhaltigem Roheisen, mit Wasser übergossen, riecht auch stark nach Schwefelwasserstoffsäure, woran auch die Arbeiter diesen Fehler erkennen.

Eisen und Schwefel wirken schon bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft auf einander, wenn sie zugleich mit Wasser in Berührung kommen, und davon wird in verschlossenen Gefässen ein Gemenge von Schwefeleisen und schwefelsaurem Eisenoxydul gebildet. An der freien Luft nehmen sie Sauerstoff auf und werden in ein schwefelsaures Salz verändert. ¼ Loth Schwefel und ½ Loth Eisenfeile, die mit Wasser zu einem dicken Teige angerührt und auf einer Untertasse unter eine gläserne Glocke, die 1½ Quart Luft fasst, gesetzt werden, nehmen daraus allen Sauerstoff auf, mit Zurücklassung des Stickgases. Auf diese Art fing Scheele seine interessanten Versuche über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft an. Macht man aus Eisenfeile mit halb so viel Schwefel und mit Wasser einen dicken Teig, dessen Gewicht mehrere Pfund beträgt, so fängt die Masse an nach einigen Stunden warm zu werden, und wird endlich so heiss, dass sie sich entzündet. Bedient man sich bei dieser Gelegenheit einer grösseren Masse, von 50 bis 100 Pfund an Gewicht, welche man in den Boden eingräbt und worüber man die Erde etwas fest stampft, so wirft sie nach Verlauf einiger Zeit die Erde in die Höhe und befindet sich dabei glühend. Man hat auf diese Art Vulcane nachzuahmen gesucht. Diese gegenseitige Einwirkung zwischen Schwefel und Eisen rührt von der Verwandtschaft beider zum Sauerstoff im Wasser, und von der Affinität der neugebildeten Säure zum Eisenoxydul her, welches zugleich gebildet wird. Man bezog sich eine Zeit lang auf diesen Versuch, indem man dadurch einiges Licht über die Ursache der vulcanischen Auswürfe erhalten zu haben glaubte; aber die Produkte der Wirkung dieses unterirdischen Feuers zeigen hinreichend, dass es nicht aus einer solchen Ursache hergeleitet werden kann *). Das gewöhnliche Schwefeleisen des Mineralreichs ist dieser Veränderung nicht unterworfen, weil es so viel Schwefel ent-

*) Ich darf hier Davy's kühne Muthmaassung nicht vorbeigehen, dass im Innern der Erde vielleicht Legirungen der metallischen Radikale der Erden mit Schwefel, Eisen und anderen Metallen enthalten sind, welche, wenn sie mit Wasser in Berührung kommen, sich auf dessen Kosten oxydiren, Erdbeben und Vulcane hervorbringen, und bei der von der Oxydation verursachten Hitze zu Lava und anderen vulcanischen Produkten zusammenschmelzen.

hält, dass, wenn dieser zu Säure oxydirt werden würde, doppelt so viel Schwefelsäure, als das zu Oxydul veränderte Eisen sättigen könnte, entstünde; auch wenn es durch Zersetzung des Wassers in Säuren aufgelöst werden könnte, würde es doppelt so viel Schwefel liefern, als das Wasserstoffgas aufnehmen könnte, und dieser Umstand ist Ursache, dass das Eisenbisulfuret weder von Säuren (mit Ausnahme von Salpetersäure und Königswasser), noch von der Luft und dem Wasser angegriffen wird. Es scheint, dass der Schwefel, welcher bei dieser Gelegenheit aus seiner Verbindung abgeschieden und frei werden sollte, der Zersetzung entgegen wirkt.

Ehe ich die Verbindung des Schwefels mit dem Eisen verlasse, werde ich einige Worte über eine Verbindung sagen, deren Zusammensetzung noch nicht genau bekannt ist. Schmilzt man rothes Eisenoxyd mit Schwefel in einer gläsernen Retorte zusammen, wobei die Hitze nicht bis zum Glühen gehen darf, aber so lange fortgesetzt wird, dass der überschüssig zugesetzte Schwefel abdestillirt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, und es bleibt ein dunkeles, kastanienbraunes Pulver in der Retorte zurück, welches vom Magnet stark angezogen wird, bei einer sehr geringen Hitze sich entzündet, wie Feuerschwamm brennt und nur langsam von Säuren zu einem Oxydulsalze aufgelöst wird, wobei kein Schwefelwasserstoffgas sich entwickelt. Diese Verbindung wird ebenfalls gebildet, wenn man in schlecht verschlossenen Gefässen aus gröblich gepulvertem Schwefelkies den Schwefel austreibt, wobei die geglühete Masse während der Abkühlung oxydulirt wird und nur wenig geneigt bleibt, mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren aufgelöst zu werden.

Phosphoreisen. Es bildet sich leicht, wenn man Eisen mit Phosphorsäure und Kohlenpulver zusammenschmilzt, oder, nach Wöhler, wenn man ein Gemenge von 4 Th. Eisenfeilspähnen, 5 Th. weissgebrannten Knochen, 2½ Th. feinem Quarzsand und 1 Th. Kohlenpulver einer zum Schmelzen des sich bildenden kieselsauren Kalkes hinreichenden Hitze aussetzt. Das so erhaltene Phosphoreisen hat eine weissere Farbe als Stahl, ist ausserordentlich hart und sehr politurfähig, aber ganz spröde. Es ist leichtflüssiger als Roheisen und krystal-

lisirt

lisirt beim Erstarren nicht selten in prismatischen Krystallen. Es scheint sich nach allen Verhältnissen mit Eisen zusammenschmelzen zu lassen. Ein bestimmt proportionirtes Phosphoreisen erhält man, wenn phosphorsaures Eisenoxydul mit ¼ seines Gewichts Kohlenpulver gemengt und in einem Tiegel mit Hülfe des Gebläses reducirt wird*). Man bekommt ein geflossenes Metallkorn, welches die Farbe und den Glanz des Eisens hat, spröde und leicht pulverisirbar ist, einen körnigen Bruch hat und eine etwas dunklere Farbe als der Stahl besitzt. Es ist nicht magnetisch, und auch das feinste Pulver desselben wird nicht vom Magnet gezogen. Dieses Phosphoreisen wird weder in Schwefelsäure, noch in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, und es löst sich nur mit Schwierigkeit in concentrirter Salpetersäure und in Königswasser auf. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und behält, auch im Oxydationsfeuer, recht lange seinen Phosphorgehalt. Es besteht aus 77 Th. Eisen und 23 Th. Phosphor. Das Eisen ist darin mit halb so viel Phosphor verbunden, als nöthig ist, um mit dem Eisenoxydul ein neutrales phosphorsaures Salz zu geben; es besteht also aus 2 At. Eisen und 1 At. Phosphor, $\overline{Fe}P$; bei seiner Bildung wird also gerade die Hälfte des im Salze enthaltenen Phosphors von der Hitze verjagt. Es verdient versucht zu werden, ob eine höhere Verbindungsstufe des Eisens mit Phosphor erhalten werden kann, wenn neutrales phosphorsaures Eisenoxydul in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird. Nach H. Rose bildet sich mit grosser Leichtigkeit eine Art Phosphoreisen, wenn gepulverter Schwefelkies, $\overset{\prime\prime}{F}e$, in einem Strom von Phosphorwasserstoffgas bei einer Temperatur erhitzt wird, die für sich zur Zersetzung des Schwefelkieses unzureichend wäre. Es entweicht Schwefelwasserstoffgas und es bleibt ein schwarzes, pulverförmiges Phosphoreisen zurück, welches in Chlorwasserstoffsäure völlig unlöslich, aber in Salpetersäure und Königswasser löslich ist. Seine Zusammensez-

*) Bei diesem Versuche muss man einen Ueberschuss des phosphorsauren Salzes zusetzen; denn ist die Kohle vorwaltend, so jagt sie einen Theil des Phosphors aus und man bekommt ein Gemenge von Roheisen und Phosphoreisen. Wird dieses mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, so löst sich das Roheisen auf, und das Phosphoreisen wird in Form eines metallischen Pulvers abgeschieden.

zung ist so, dass sie sich durch die Formel $FeP + Fe^2P^3$ ausdrücken lässt.

Eine geringe Menge Phosphoreisen in einer grösseren Menge metallischen Eisens aufgelöst, vermindert in der Kälte die Zähigkeit desselben, und verursacht, dass es bei der gewöhnlichen Temperatur leicht bricht, obgleich es bei dem Rothglühen dieselbe Geschmeidigkeit wie gutes Eisen besitzt. Alle Eisenerze, die phosphorsaure Kalkerde und besonders ein phosphorsaures Eisensalz enthalten, geben ein phosphorhaltiges Roheisen, welches zwar zu Gusswaaren benutzt werden kann, aber zur Bereitung von Stabeisen untauglich ist. Wenn man ein solches kaltbrüchiges Eisen in Säuren auflöst, so wird der Phosphor zu Phosphorsäure oxydirt, und wenn die freie Säure in der Auflösung entweder mit Eisenoxydul oder mit einem zugesetzten Alkali gesättigt wird, so schlägt sich, nachdem die Auflösung eine Weile der Luft ausgesetzt war, ein weisses Pulver daraus nieder, welches phosphorsaures Eisenoxyd ist. Bergman, der dieses zuerst entdeckte und fand, dass das weisse Pulver mit Kohle zu einer stahlgrauen, metallischen Masse reducirt werden konnte, hielt es für ein eigenes Metall, welches er *Siderum* nannte; aber Klaproth zeigte, dass dieses Metall Eisen und Phosphor enthielt, und Scheele bewies, dass das weisse Pulver phosphorsaures Eisenoxyd war.

Kohlenstoffeisen. Das Eisen hat eine grosse Verwandtschaft zum Kohlenstoff; allein die verschiedenen Verbindungs-Verhältnisse zwischen beiden Körpern sind noch nicht gehörig untersucht. Früher hielt man den Graphit für ein mit Kohlenstoff übersättigtes Eisen; ich habe aber schon bei der Geschichte des Kohlenstoffs angeführt, dass der Graphit nur eine besondere Form des Kohlenstoffs ist, dass er zufällig Eisen enthalten kann, dass aber das Metall nicht wesentlich zu seiner Natur gehört. Die höchsten Kohlenstoff-Verbindungen des Eisens werden gebildet, wenn pflanzensaure Eisensalze in verschlossenen Gefässen der trockenen Destillation unterworfen werden. Die hierbei zurückbleibenden Verbindungen sind jedoch bis jetzt kaum untersucht worden, weil man sie für blosse Gemenge von Kohle mit Eisenoxydul hielt. Die einzigen Verbindungen der Art, auf die man bis jetzt aufmerksam gewesen ist, sind die, welche durch Zer-

setzung der wasserfreien Eisen-Doppelcyanüre bei hoher Temperatur gebildet werden. Die von den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden gebildeten Doppelcyanüre werden in der Glühhitze in der Art zersetzt, dass der Stickstoff des Eisencyanürs gasförmig entweicht und das Eisen mit dem Kohlenstoff des Cyans verbunden zurücklässt, während das alkalische Cyanür unverändert bleibt. Die Doppelcyanüre mit den Radicalen der alkalischen Erden hinterlassen schon bei einer Hitze Kohleneisen, welche das Glas noch aushält; allein die mit den Radicalen der Alkalien erfordern dazu eine weit höhere Temperatur. Wird die geglühete Masse mit Wasser behandelt, so löst sich das alkalische Cyanür auf, und das Kohleneisen bleibt als ein schwarzes Pulver unaufgelöst zurück. Man bekommt diese Verbindung am reinsten und am besten aus Eisen-Ammoniumcyanür, wenn man es in einer Retorte destillirt. Es entweicht zuerst mit dem Wasser zugleich Cyanammonium und darauf Stickgas. Wird zu Ende der Operation das rückständige Kohleneisen bis zum Glühen erhitzt, so geräth es gleichsam in Brand und scheint wie in Sauerstoffgas zu brennen; aber nur ganz vorübergehend. War ein Theil des Cyaneisens dabei unzerlegt, so zersetzt sich dieses jetzt bei der schnell vermehrten Hitze, und es wird Stickgas mit Heftigkeit ausgestossen. Diese Feuererscheinung ist von ganz ähnlicher Art, wie diejenige, welche das Eisenoxyd zeigt, wenn sein Hydrat erhitzt wird, und beruht darauf, dass das Kohleneisen von einer isomerischen Modification zur anderen übergeht. Das erhaltene Kohleneisen ist ein lockeres, schwarzes Pulver, welches sich bei einer sehr geringen Hitze entzündet und wie Schwamm verbrennt, wobei ein gleiches Gewicht Eisenoxyd zurückbleibt. Es ist so zusammengesetzt, dass wenn das Eisen in Oxydul und die Kohle in Kohlensäure verwandelt wird, letztere 4 Mal so viel Sauerstoff als das erstere aufnimmt; es besteht also aus 1 Atom Eisen und 2 At. Kohlenstoff, $Fe\,C^2$. Wird reines Berlinerblau auf dieselbe Art in Destillirgefässen erhitzt, so bekommt man Wasser, ein wenig Cyanammonium und sehr viel kohlensaures Ammoniak, und es bleibt Kohleneisen in der Retorte zurück, welches eine gleiche Feuererscheinung wie das eben erwähnte hervorbringt. In diesem Kohleneisen nimmt die Kohle 3 mal so viel Sauerstoff als das Eisen auf,

und 100 Th. davon geben nach dem Verbrennen, welches eben so leicht wie mit dem vorhergehenden geschieht, 108,28 Th. rothes Eisenoxyd. Es besteht demnach aus 2 At. Eisen und 3 At. Kohlenstoff, $Fe C^3$. Man kennt noch keine Methode, ein Kohleneisen zu bereiten, worin Kohlenstoff und Eisen zu einander in demselben Verhältniss stehen, wie im kohlensauren Eisenoxydul, d. h. worin 1 At. Eisen mit 1 At. Kohlenstoff verbunden wäre.

Niedrigere Verbindungsstufen des Eisens mit dem Kohlenstoff haben wir in den verschiedenen Arten des Roheisens und des Stahls.

Roheisen nennt man, wie schon oben erwähnt ist, das aus dem Erze zuerst ausgeschmolzene Eisen. Man erhält es von so verschiedener Beschaffenheit, als fremde Beimischungen von den Erzen möglich sind; aber im Allgemeinen unterscheidet man drei Hauptarten: *a*) Schwarzes Roheisen; es hat eine dunkele Farbe, ist etwas weich und nimmt vom Hammer Eindrücke an; ist spröde und im Bruch, worin man deutlich eingemengte Graphitkörner sieht, grobkörnig. Es ist leichtflüssiger als anderes Roheisen, und setzt beim langsamen Erstarren an der Oberfläche Graphit ab. Es enthält die grösste Menge Kohlenstoff, und man erhält es bisweilen als ein Produkt im Hohofen, wenn man genöthigt gewesen ist, Kohlen in einem zu grossen Verhältniss gegen das Erz aufzugeben. *b*) Graues Roheisen besitzt eine bedeutende Festigkeit und Zähigkeit, ist körnig im Bruch und lässt sich drehen und bohren. Man bedient sich desselben zu Gusswaaren und vorzüglich zu Feldgeschützen. Es entsteht aus gutartigen Erzen, wenn der Hohofen im gehörigen Gange sich befindet. Wenn es durch zu grossen Zusatz von Kohlen gegen das Erz sich der Natur des vorhergehenden zu nähern anfängt, so wird es von den Hüttenleuten gaares Roheisen genannt. *c*) Weisses Roheisen ist von zweierlei Art: entweder hat es sich unter dem gewöhnlichen Gange des Hohofens aus manganhaltigen Erzen gebildet, oder es ist bei einem zu grossen Erzsatze gegen die Kohle entstanden, in welchem Fall es Roheisen von rohem Gange genannt wird. Es ist silberweiss, so hart, dass es Glas ritzt, spröde, und nimmt vom Hammer keinen Eindruck an. Es hat einen krystallinischen Bruch, welcher bisweilen sehr grosse Krystall-

flächen zeigt. Bei plötzlichem Wechsel der Temperatur zerspringt es wie Glas.

Beinahe alles Roheisen, welches schnell abgekühlt wird, bekommt mehr oder weniger die Eigenschaften des weissen Roheisens, und im Allgemeinen hat die grössere oder geringere Beschleunigung des Erstarrens auf das Ansehen des Roheisens vielen Einfluss. Die Ursache davon ist, dass das Roheisen nicht aus einer einzigen chemischen Verbindung besteht, sondern eine zusammengeschmolzene Masse von mehreren ist, die sich unter einer langsamen Abkühlung scheiden, wobei eine jede ihrer Schwere und Aggregationskraft folgt und zu verschiedenen Perioden der Abkühlung erstarrt und krystallisirt; dadurch bekommt das langsam erstarrte Roheisen ein so ungleichartiges Ansehen im Bruch. Dieses Ansehen ist an den Kanten verschieden von der Mitte, und an dem oberen Theile verschieden von dem unteren.

Man hat in neueren Zeiten verschiedene Sachen aus Roheisen zu verfertigen angefangen, wie Messer, Scheeren, kleine Nägel u. s. w., welche sonst aus geschmiedetem und verstähltem Eisen gemacht werden, und man hat zu diesem Zweck ein Mittel gefunden, mit Verminderung der Härte des Roheisens, diesem seine glasähnliche Sprödigkeit zu benehmen. Man nennt diese Operation das Adouciren, und sie besteht darin, dass das gegossene Stück, in einem pulverförmigen Stoffe eingepackt, eine längere Zeit glühend erhalten und mit der dasselbe umgebenden Masse der Abkühlung überlassen wird. Man glaubte anfangs, dass das Roheisen durch das Verbrennen von Kohle in geschmeidiges Eisen verwandelt würde. Reaumur schlug dieses vor, und Lucas führte die Operation auf die Art aus, dass das Roheisen in ein Gemenge von Blutsteinpulver und kohlensaurem Kalk eingepackt wurde; aber die Erfahrung hat gezeigt, dass die chemische Natur des Eisens dadurch nicht verändert wird, und dass man denselben Zweck erreicht, wenn es in Sand oder in Kohlenpulver erhitzt wird. Die Veränderung, welche das Roheisen dabei erleidet, ist also von derselben Art, wie das Tempern des Stahls, oder wie die langsame Abkühlung des Glases.

Wenn Roheisen lange unter Wasser zu liegen kommt, wird es zersetzt, und das Eisen von der im Wasser befindlichen

Kohlensäure aufgelöst und weggeführt. Es bleibt eine graue, dem Graphit ähnliche Masse zurück. Als man vor einigen Jahren in der Gegend von Carlscrona Kanonen aus einem seit 50 Jahren versunkenen Schiffe an den Tag brachte, fand man ihre Masse bis zu einem Drittel in diesen porösen Körper verwandelt; sie waren kaum ¼ Stunde der Luft ausgesetzt, so fingen sie an so heiss zu werden, dass das rückständige Wasser in Dampfgestalt entwich, und dass man sie mit der Hand nicht anfassen konnte. Macculloch hat nachher bemerkt, dass dieses mit dem so gebildeten graphitähnlichen Körper immer der Fall ist, und dass er sich unter Aufnahme von Sauerstoffgas beinahe bis zum Glühen erhitzt. Was dabei vorgeht, ist aber im Ganzen nicht ausgemittelt.

Bergman hat uns die ersten wissenschaftlichen Begriffe über die Zusammensetzung des Roheisens gegeben. Er fand, dass, je dunkeler es war, eine um so geringere Menge Wasserstoffgas bei der Auflösung in Säuren entwikkelt wird, und er schloss daraus, dass das Roheisen ein weniger vollkommen reducirtes Eisen wäre, welches ausserdem, in Ansehung des dabei unaufgelöst zurückbleibenden Graphitgehalts, Kohlenstoff enthalten müsste. Aus Bergman's Versuchen schloss man später, dass das Roheisen eine dreifache Verbindung von Eisen, Sauerstoff und Kohlenstoff wäre; und obgleich ältere Chemiker zu beweisen gesucht haben, dass eine solche Zusammensetzung in der Temperatur, wobei sich das Eisen bildet, unmöglich ist, so ist die Meinung doch angenommen worden, und man hat es durch die Aufwallung, welche bei dem Frischen des Roheisens zu entstehen scheint, als näher bestätigt angesehen, welche Erscheinung wir von der Oxydation des im Eisen befindlichen Kohlenstoffs, auf Kosten des Sauerstoffs in der mechanisch eingemischten Schlacke, abgeleitet haben. Die Ursache, warum man bei der Auflösung des Roheisens in verdünnten Säuren weniger Wasserstoffgas erhält, als während der Auflösung eines gleichen Gewichts Stabeisen, liegt theils darin, dass das Roheisen Kohlenstoff enthält, weshalb also um so viel weniger Eisen aufzulösen ist; und theils darin, dass der Kohlenstoff des Roheisens sich mit Wasserstoff verbindet, sowohl zu einem flüchtigen Oele, welches dem Wasserstoffgas folgt und im Wasser der Vorlage con-

densirt wird, als zu Kohlenwasserstoffgas, worin der Wasserstoff auf die Hälfte des Volumens beschränkt ist, das er als reines Wasserstoffgas einnehmen sollte. Ich habe eine Art manganhaltigen Roheisens aus Lekebergslag mit Sorgfalt analysirt, und dieselbe aus 91,53 Th. Eisen, 4,57 Th. Mangan (einen kleinen Gehalt von Kiesel und Magnesium eingerechnet) und 3,9 Th. Kohlenstoff zusammengesetzt gefunden. Es blieb also hierbei nichts übrig, welches Sauerstoff hätte sein können.

Das Roheisen enthält ausserdem immer ein wenig Kiesel, bisweilen Magnesium und nicht selten auch Mangan, Chrom oder Phosphor. Wenn das Roheisen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure aufgelöst wird, so entwickelt sich ein stinkendes Wasserstoffgas, und wenn dieses in eine mit Alkohol gefüllte Flasche so geleitet wird, dass das Gas durch den Alkohol gehen muss, so nimmt dieser den Geruch des Gases an und wird milchig, wenn man ihn mit Wasser verdünnt. Diese Trübung rührt von einem flüchtigen Oel her, welches sich von dem Kohlenstoff des Roheisens mit einer gewissen Menge Wasserstoff und Sauerstoff aus dem Wasser bildet und sich zum Theil an der inneren Seite der Leitungsröhre absetzt, so dass, wenn man Wasser hineingiesst, dieses abfliesst, eben so wie es auf einem mit Fett bestrichenen Glase der Fall ist. Bei der Auflösung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure bleibt eine kohlige Masse zurück, die, auf's Filtrum genommen, fettig aussieht, und welche einen Theil desselben flüchtigen, stinkenden Oels enthält. Diese Masse besteht eigentlich aus Kohle und Kieselsäure, und wenn das Eisen Phosphor enthielt, so findet sich ein Theil davon in diesem Rückstande mit Eisen verbunden. Es ist bemerkenswerth, dass Chlorwasserstoffsäure einen weniger kohlehaltigen Rückstand und weniger Oel bildet; wenn also das Eisen bei seiner Auflösung in Schwefelsäure einen schwarzen Rückstand giebt, so ist dieser Rückstand nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure grau und bisweilen weiss. Löst man das Gusseisen in Salpetersäure oder in Königswasser auf, so entwickelt sich Stickoxydgas und etwas Kohlensäuregas, und es fallen kleine, schwarze, metallischglänzende Krystallschuppen ab, welche Graphit sind und die durch einen neuen Zusatz von Säure aufgelöst werden. Die Abscheidung dieser Schuppen beweist,

dass in der zusammengeschmolzenen Roheisenmasse eine bestimmte Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen während des Erstarrens sich krystallinisch ausscheidet, die bei einer höheren Temperatur wahrscheinlich aufgelöst und überall gleich vertheilt war. Es bleibt nach völliger Auflösung ein dunkelbraunes Pulver zurück, welches in geringer Menge mit gelblichbrauner Farbe in kochendem Wasser aufgelöst wird und sich beim Erkalten wieder daraus niederschlägt. In Säuren ist es unauflöslich, aber von Alkali wird es zur braunen, undurchsichtigen, beinahe schwarzen Flüssigkeit aufgelöst, aus welcher es durch Säuren unverändert niedergeschlagen wird. Getrocknet und an einem Punkt angezündet, glimmt es wie Feuerschwamm und giebt eine röthliche Asche. Mit wenigen Worten, dieses Pulver hat alle Charaktere des sogenannten Extractivstoffs, welcher sich in der Dammerde befindet, und welcher einer der letzteren Stoffe ist, in welche organische Körper während der Verwesung übergehen. Er enthält Stickstoff und hat Charaktere einer Säure, wie ich bei der freiwilligen Zersetzung der Pflanzenstoffe näher angeben werde. Es ist merkwürdig, dass wenn das Roheisen Magnesium enthalten hat, man beinahe nichts davon in der Auflösung findet, sondern das meiste geht als ein Bestandtheil in diesen künstlichen Pflanzenstoff, und kann nach seinem Verbrennen als Talkerde mit einer Säure aus der Asche ausgezogen werden. Es ist klar, dass dieser Stoff sich sowohl auf Kosten des im Roheisen befindlichen Kohlenstoffs, des Wasserstoffs des Wassers und des Sauerstoffs und Stickstoffs der Salpetersäure, als durch Aufnahme von Magnesium und Kiesel in den unbekannten Verhältnissen, worin sie in der organischen Natur angetroffen werden, gebildet hat. Fällt man die Auflösung von Roheisen mit einem Alkali, so behält dieselbe die gelbe Farbe, nachdem der ganze Eisengehalt abgeschieden ist, und diese Farbe rührt von einem Theil des durch das Alkali aufgelösten Extractivstoffs her.

Da es, auf die eben angeführte Art, nicht möglich ist, den Kohlenstoffgehalt im Roheisen zu bestimmen, so muss man sich der Verbrennung des Roheisens bedienen. Man stösst das Roheisen in einem eisernen Mörser zu feinem Pulver, welches durch die feinste Leinewand gebeutelt wird. Dieses Pulver legt man in eine kleine, an einem Stück Glas-

röhre ausgeblasene Kugel und wiegt es, worauf es auf mehrere Arten zersetzt werden kann, so dass sich die Menge des Kohlenstoffs mit Sicherheit bestimmen lässt:

1. Man leitet durch die Kugel, während das Eisen bis zum Glühen erhitzt wird, langsam einen Strom von Sauerstoffgas, wodurch sich das Eisen in Oxyd-Oxydul und der Kohlenstoff in kohlensaures Gas verwandelt, welches in Kalk- oder Barytwasser aufgefangen wird. Wenn sich kein kohlensaures Gas mehr bildet, d. h. wenn das ausströmende Sauerstoffgas nicht mehr das Kalkwasser trübt, so ist das Eisen oxydirt.

2. Durch die Kugel wird ein Strom von trocknem Chlorgas geleitet, während man das Eisen gelinde glüht. Es sublimirt sich Eisenchlorid, weshalb man zwei Kugeln haben muss, von welchen die eine zur Aufnahme des Eisenchlorids dient. Nach geschehener Verbindung und Verflüchtigung des Eisens mit Chlor bleibt die Kohle zurück und kann gewogen werden. Das Chlorgas muss über geschmolzenes Chlorcalcium streichen, bevor es zum Eisen kommt, weil, wenn es Feuchtigkeit enthält, sich Kohlenstoff auf Kosten derselben oxydirt und sich Chlorwasserstoffsäure bildet.

3. Eine andere, vielleicht leichtere Methode, Roheisen und Stahl zu analysiren, ist folgende: Man schmilzt Chlorsilber zu einem Kuchen und legt diesen in ein Gefäss mit Wasser, worauf man das zur Analyse bestimmte Stück Eisen auf das Chlorsilber legt und das Gefäss wohl verschliesst, damit die Luft ausgeschlossen werde. Wird das Wasser mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, so geht die Operation etwas rascher. Das Eisen verbindet sich dabei mit dem Chlor im Silbersalze, welches zu metallischem Silber reducirt wird, und löst sich auf; der Gehalt des Eisens an Kohlenstoff und Graphit bleibt auf dem reducirten Silberkuchen, von welchem es mit der grössten Leichtigkeit abgeschieden werden kann, liegen. Ist das Stück Eisen dick, so erfordert die Operation einige Zeit, wenn es vollständig zerlegt werden soll. 1 Th. reines Eisen erfordert zur Auflösung 5⅓ Th. geschmolzenes Chlorsilber; aber man muss immer etwas mehr von letzterem nehmen *).

*) Ich habe mich mit Vortheil dieser Methode zur Untersuchung von unreinem Zinn und unreinem Zink bedient, von welchen, während

4. Man zerkleinert das zu analysirende Eisen, übergiesst es mit Wasser und fügt Jod hinzu. Dieses verbindet sich mit dem Eisen und macht den Kohlenstoff frei. Man wäscht die abgeschiedene Kohle zuerst mit ein wenig Wasser, darauf mit einer schwachen Kalilösung, und zuletzt wieder mit Wasser aus, worauf man sie im leeren Raum trocknet und glüht. Inzwischen ist doch diese Methode, in Betracht der geringen Sättigungscapacität und langsamen Einwirkung des Jods, am wenigsten zu empfehlen. — Aber welche von diesen Methoden man auch wählen mag, so bleibt doch niemals reine Kohle zurück; sondern die zurückbleibende schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohle, Sauerstoff und Wasserstoff, und muss zur Bestimmung des wirklichen Kohlenstoffgehalts mit Kupferoxyd verbrannt werden, auf dieselbe Art, wie man den Kohlenstoffgehalt organischer Stoffe bestimmt.

Stahl ist ein kohlehaltiges Eisen mit geringerem Kohlenstoffgehalt als das Roheisen, und verbindet mit der Geschmeidigkeit des reineren Eisens die Härte und leichtere Schmelzbarkeit des Roheisens. Man kennt zur Bereitung des Stahls mehrere Methoden, und danach giebt es mehrere verschiedene Sorten von Stahl; alle aber bezwecken, das reinere Eisen mit einer gewissen Menge Kohlenstoff zu verbinden. Taucht man eine eiserne Stange einige Augenblicke in flüssiges Roheisen, so nimmt sie aus dem Roheisen Kohlenstoff auf und wird in Stahl verwandelt. Schmilzt man Roheisen einige Zeit lang unter einer Bedeckung von Schlacke, so verbrennt der Kohlenstoff bis zu einem gewissen Grade, und man bekommt Stahl, welchen man Rohstahl nennt. Dieser Stahl ist oft schlecht, weil der Prozess die gehörige Genauigkeit nicht erhalten kann. Man schmiedet dann den Rohstahl in schmale dünne Stäbe aus, welche je 12 bis 15 ein oder mehrere Mal zusammengeschweisst, und endlich in viereckige schmale Stangen ausgeschmiedet werden, worauf der Stahl gegerbter Rohstahl genannt wird. Wenn Stangen von gutem, besonders manganhaltigem Eisen, schichtweise mit Kohlenpulver in grosse, wohl verkittete Kasten gelegt und mehrere Tage der Weissglühhitze ausgesetzt werden, so

der Auflösung des reinen Metalls, Legirungen mit fremden Metallen oft in Form kleiner Krystalle abfallen.

nimmt das Eisen, ohne zu schmelzen, Kohlenstoff auf, und es findet sich beim Herausnehmen der Stangen, dass dieselben gänzlich in Stahl verwandelt sind. Es versteht sich, dass sowohl ein zu lange fortgesetztes, als ein zu kurzes Brennen einen zu harten oder zu weichen Stahl giebt, und dass also sowohl die zum Brennen nöthige Zeit, als die Temperatur, bei dieser Operation von der äussersten Wichtigkeit sind. Man nennt diesen Stahl Brennstahl oder Cementstahl; seine Oberfläche ist öfters mit einer Menge grösserer und kleinerer Blasen bedeckt, welche von gasförmigen Stoffen herzurühren scheinen, die das Eisen bei der gegenseitigen Verbindung aus der Kohle ausgetrieben hat. Anstatt das Eisen in Kohlenpulver zu cementiren, bereitet Macintosh Brennstahl, indem er das Eisen in einem langsam fortschreitenden Strom von Kohlenwasserstoffgas (von der Art, die man zur Gasbeleuchtung anwendet) erhitzt. Es wird dadurch weit geschwinder in Stahl verwandelt, und indem man den Zufluss des Gases hemmt und die Hitze fortsetzt, vertheilt sich die Kohle gleichförmiger. Das Eisen zerlegt das Gas, nimmt Kohle daraus auf und kann zuletzt in Gusseisen verwandelt werden.

Wenn Brennstahl, dessen äussere Theile immer kohlehaltiger als die inneren sind, unter Bedeckung von Glaspulver in einem Tiegel geschmolzen wird, so bekommt man Gussstahl, welcher vor dem Brennstahl den Vorzug hat, dass er durch seine ganze Masse hindurch von gleichartiger Beschaffenheit ist und sich also zu Instrumenten und polirten Arbeiten vorzüglich eignet.

Obgleich eine gewisse Menge Kohlenstoff zur Güte des Stahls nothwendig ist, so ist dieses doch nicht allein hinreichend, um den besten Stahl hervorzubringen, sondern es ist dazu noch eine kleine Beimischung von Mangan und Phosphor und vielleicht auch Arsenik nöthig. Daher geben alle manganhaltigen Erze ein zur Stahlbereitung besser passendes Eisen, als die, welche kein Mangan enthalten, und daher hat die Erfahrung von Alters her gelehrt, dass Kohle aus thierischen Stoffen, in gewissem Verhältniss zu den Holzkohlen gemischt, bei der Stahlbereitung einen besseren Stahl giebt, als die Holzkohle allein. Vauquelin fand bei der Analyse einiger guten Stahlsorten Mangan, Phosphor, Kiesel

und Magnesium, obgleich die letzteren in sehr geringen Mengen. Faraday und Stodart haben vor kurzem gezeigt, dass ein sehr geringer Zusatz von Rhodium oder Silber zum Stahl, diesen in sehr bedeutendem Grade verbessert, was besonders für schneidende Instrumente wichtig ist, und Berthier hat das nämliche vom Chrom erwiesen. Rhodium kann seiner Seltenheit wegen nicht allgemein angewandt werden, aber das Silber ist hierzu um so leichter anwendbar, da nicht mehr als $^1/_{500}$ vom Gewicht des Stahls an Silber hierzu nöthig ist, welches in keinem bedeutenden Grade den Preis des Materials erhöht.

Der Stahl hat eine hellere Farbe als das Eisen. Sein specifisches Gewicht ist 7,8 bis 7,9. Er kann in der Rothglühhitze nicht mit der Leichtigkeit wie das Eisen behandelt werden, und erfordert bei seinem Aushämmern viele Vorsicht. Enthält er zu viel Kohlenstoff, so zerspringt er unter dem Hammer in kleine Stücke. Er lässt sich leichter als Eisen zerbrechen, und seine Bruchflächen sind nicht, wie die des Eisens, uneben und höckrig, sondern ebener, feinkörnig und von hellerer Farbe. Wenn der glühende Stahl schnell abgekühlt wird, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, so wird er hart und kann, ohne zu zerspringen, nicht mehr gebogen werden. Er ritzt jetzt Glas und wird von der Feile nicht mehr angegriffen. Bei diesem Verfahren, bekannt unter dem Namen das Härten des Stahls, springt der an ihm haftende Glühspahn ab und seine Oberfläche wird rein, was nicht bei dem Eisen der Fall ist, das ausserdem bei einer ähnlichen Behandlung weich bleibt. Wird der so gehärtete Stahl erhitzt, so verliert er seine Härte, nach Maassgabe der Temperatur, bis zu welcher er erhitzt war. Ein Messer, z. B., dessen Schneide zu hart ist, wird weicher, wenn es in ein eben aus dem Backofen herausgenommenes Brot gesteckt und mit demselben zugleich der Abkühlung überlassen wird. Um nach den verschiedenen Zwecken, wozu der Stahl angewandt werden soll, seine Härte einzurichten, reinigt und schleift man seine Oberfläche nach dem Härten blank, erhitzt ihn darauf und beurtheilt nach der Farbe des Anlaufens, welchen Grad von Härte der Stahl besitzen soll. Das Anlaufen, welches eigentlich eine Oxydation ist, wobei das feine Häutchen mit den Farben des Regenbogens spielt, fängt mit

dem Strohgelben an, geht darauf zum Goldgelben mit eingestreuten Purpurstreifen über, worauf es purpurfarben, violett und endlich blau wird; bei dem Glühen verschwindet diese Farbe gänzlich, während sich eine dickere Lage von schwarzem Oxyd bildet. Diese Farben leiten den Künstler, und bestimmen, wann er den erwärmten Stahl herausnehmen soll. Die erste gelbe Anlauffarbe passt für Meissel und andere schneidende Instrumente, die zur Bearbeitung des Eisens bestimmt sind; Goldgelb und anfangendes Purpurroth für Meissel und Werkzeuge für weichere Metalle; Purpurroth für Messer und Werkzeuge zur Handarbeit, und Veilchenblau und Blau für Uhrfedern, die erst bei dieser Behandlung ihren rechten Grad von Elasticität erhalten. Da der Stahl in seinem gehärteten Zustande nicht die Zähigkeit des Eisens hat, so schweisst man gewöhnlich Stahl mit weichem Eisen zusammen, und bisweilen verwandelt man die Oberfläche von schon fertigen Eisenarbeiten dadurch in Stahl, dass man sie in Wolle oder Hornspähne einwickelt und sie eine Weile damit glüht, worauf sie herausgenommen, gehärtet und polirt werden. Nach Gautier kann man schon fertige eiserne Gegenstände leicht in Stahl verwandeln, wenn man sie in gepulverte Bohr- oder Drehspähne von Gusseisen einpackt und glüht. Die Stahlbildung soll auf diese Weise schneller und bei geringerer Hitze vor sich gehen, als nach der gewöhnlichen Methode.

In Ostindien wird eine Art Stahl bereitet, welche unter dem Namen Wootz aus Bombay eingeführt wird, und vor anderem Stahl verschiedene vorzügliche Eigenschaften besitzt. Faraday hat gefunden, dass dieser Stahl eine kleine Portion Aluminium und Kiesel enthält, und hat ihn nachzumachen gelehrt. Faraday und Stodart fanden, dass wenn ein Roheisen von grossem Kohlegehalte (das von ihnen angewandte war mit einer neuen Menge Kohle geschmolzen und enthielt 5,64 proc. Kohlenstoff) gepulvert wird, dann mit reiner Thonerde gemengt und bei einem zum Schmelzen des Eisens nöthigen Feuergrade lange erhitzt wird, das Aluminium sich reducirt, und man ein weisses, feinkörniges und sprödes Korn erhält, welches bei ihren Versuchen nach dem Auflösen 6,4 proc. Thonerde gab. 70 Th. Brennstahl wurden bei einem Versuche mit 4 Th. dieser Legirung, und bei einem anderen 50 Th. Stahl mit 6,7 Th. derselben Legirung geschmolzen.

Beide Versuche gaben einen Regulus, welcher in allen Stücken dem Wootz ähnlich war. Dieser Stahl hat die Eigenschaft, wenn er nach dem Aushämmern mit schwacher Schwefelsäure geätzt wird, dunkle und helle Adern zu zeigen, welches Verfahren man das Damasciren nennt, weil solche Säbelklingen vorzüglich in Damascus verfertigt wurden. Die Ursache dieser Damascirung, die durch das Schmelzen nicht zerstört wird, sondern nach dem Aushämmern wiederkommt, leitet Faraday aus einer Krystallisation im indischen Stahl her, wobei die Krystalle unter dem Hammer ausgedehnt werden, ohne dass ihre Umrisse mit dem Uebrigen zusammenlaufen, und dann bei dem Aetzen mit schwacher Schwefelsäure sichtbar werden. Bréant hat indess zu zeigen gesucht, dass Aluminium kein nothwendiger Bestandtheil von damascirtem Stahl sei, und er hat von 100 Theilen Stabeisen und 2 Theilen gebranntem Kienruss einen guten Gussstahl zusammengeschmolzen, der nach dem Ausschmieden durch Aetzung mit Säure damascirt wurde. 100 Th. graues Gusseisen, gemengt mit einem Oxyd, welches durch Glühung von 100 Th. Drehspähnen von demselben Gusseisen gebildet war, und geschmolzen, gaben ebenfalls einen ähnlichen Stahl. In Europa hat man seit langer Zeit den Damascenerstahl nachgemacht, indem man annahm, dass seine Figuren durch Zusammenschweissung von Eisen und Stahl entständen. Man schweisst Stangen von Stahl und geschmeidigem Eisen, welche spiralförmig zusammengedreht werden, zusammen, woraus man Säbelklingen, Messer u. a. m. bildet. Wenn man mit einer Säure die Oberfläche dieses Stahls bestreicht, so wird das reine Eisen blank, aber auf dem Stahl bleibt ein Ueberzug von Kohle zurück, wodurch die Arbeit eine wellenförmig schwarzgestreifte Oberfläche bekommt, weil durch diese Operation reines Eisen und Stahl in wellenförmigen Streifen neben einander zu liegen kommen. Je mehr Stücke man zusammengelegt hat, und je länger sie ausgestreckt werden, um so dichter und feiner werden die Wellen, und umgekehrt.

Der Engländer Mushet hat die verschiedenen Mengen Kohlenstoff, die das Eisen unter diesen verschiedenen Abstufungen seiner Verbindung mit dem Kohlenstoff enthält, zu bestimmen gesucht, und nach seinen Versuchen findet sich in geschmeidigem Gussstahl 0,012 Kohlenstoff, in

gewöhnlichem Gussstahl 0,01, in härterem Stahl 0,011, in brüchigem Stahl 0,02, in weissem Roheisen 0,04, in fleckigem Roheisen 0,05, und in schwarzem Roheisen 0,067.

Boreisen. Mit Bor scheint sich das Eisen nur schwer verbinden zu können, wenigstens nicht in bedeutender Menge. C. Descotils und L. Gmelin geben an, dass Eisen, mit Borsäure und Kohlenpulver zusammengeschmolzen, sich mit Bor verbunden, eine weissere Farbe erhalten und seine Geschmeidigkeit beibehalten habe; aber Arfvedson hat keine solche Verbindung erhalten können, als er in einer Esse borsaures Eisen mit Kohlenpulver behandelte. Als borsaures Eisenoxyd in einem Strom von Wasserstoffgas geglüht wurde, bekam derselbe eine weisse, metallische Masse, die sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas auflöste, und Borsäure und Eisenoxydul wiedergab; aber wenn sie mit Wasser gekocht wurde, zog dieses Borsäure aus und es blieb reines metallisches Eisen zurück. Lassaigne dagegen will auf diesem Wege ein wirkliches Boreisen erhalten haben. Er fällte neutrales schwefelsaures Eisenoxyd mit einer Auflösung von Borax, presste die Flüssigkeit aus dem Niederschlage aus, formte daraus einen Cylinder und setzte diesen, nach dem Trocknen, in einem Strome von Wasserstoffgas der Weissglühhitze aus. Das so erhaltene Boreisen war silberweiss, hatte einen silberweissen glänzenden Bruch, von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurde es nur schwierig aufgelöst, angeblich weil abgeschiedenes Bor die weitere Einwirkung hinderte. Aber wie sich dieses Boreisen zu kochendem Wasser verhalten hätte, hat Lassaigne nicht untersucht. Er fand es aus 77,40 proc. Eisen und 22,57 Bor zusammengesetzt, was aber der Zusammensetzung des gefällten borsauren Eisenoxyds nicht entspricht.

Kieseleisen. Mit Kiesel verbindet sich das Eisen leicht, wenn Kieselsäure mit Eisenfeilspähnen und Kohlenpulver geschmolzen wird. Die Verbindung ist, nach dem verschiedenen Kohlenstoffgehalt, spröde oder geschmeidig. Kiesel scheint der Geschmeidigkeit des Eisens nicht zu schaden und die Legirung bleibt an der Luft unverändert, wenn der Gehalt des ersteren 5 oder 6 Procent nicht übersteigt. Ich habe Kieseleisen gehabt, welches nach Auflösung in Chlorwasserstoffsäure 19 proc. Kieselsäure gab, und dieses Eisen war

sehr weich und liess sich kalt zu dünnen Blechen aushämmern.

Legirungen des Eisens. Das Eisen ist fähig, sich mit den meisten anderen Metallen zu vereinigen. Mit *Kalium* und *Natrium* verbindet es sich bei einer höheren Temperatur und schmilzt dann leichter als reines Eisen, besonders wenn es mit der Luft in Berührung steht. Die Verbindung wird von der Luft und dem Wasser zersetzt.

Mit *Beryllium* soll sich, nach Stromeyer, das Eisen auch leicht verbinden können, wenn Beryllerde, Kohlenpulver und Eisenfeilspähne zusammengeschmolzen werden. Mit *Calcium* habe ich durch eine ähnliche Zusammenschmelzung keine recht deutliche Legirung hervorbringen können. Mit *Magnesium* erhielt ich eine deutlichere Spur einer Verbindung. Dass sich das Eisen mit *Aluminium* verbindet, haben wir aus dem Vorhergehenden gesehen.

Mit *Selen* verbindet sich das Eisen leicht, wenn es in glühendem Zustande von Selendämpfen getroffen wird; das Eisen entzündet sich und fährt zu glühen fort, so lange es etwas Selen absorbirt. Das gebildete Seleneisen ist dunkelgrau, mit einem Stich ins Gelbe, metallischglänzend, hart, spröde und im Bruch körnig. Vor dem Löthrohr erhitzt, giebt es Selen ab und schmilzt nach einer Weile zu einer schwarzen Kugel von glasigem Bruch. Das Seleneisen wird mit Entwickelung von Selenwasserstoffgas in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Mischt man das Pulver dieses Seleneisens mit mehr Selen, und erhitzt es, bis der Ueberschuss von Selen abdestillirt ist, so bekommt man ein mit mehr Selen verbundenes Eisen, welches von Chlorwasserstoffsäure nicht mehr aufgelöst wird, und in strengem Feuer seinen Ueberschuss von Selen abgiebt.

Das *Tellureisen* ist noch nicht genau untersucht. Man erhält es leicht, wenn tellurigsaures Eisenoxyd bei gelinder Hitze mit Wasserstoffgas reducirt wird. Von Chlorwasserstoffsäure wird es mit Entwickelung von Tellurwasserstoffgas und, wenn das Salz überschüssige tellurige Säure enthielt, mit Zurücklassung von Tellur aufgelöst.

Mit *Arsenik* vereinigt sich das Eisen leicht; die geschmolzene Verbindung ist spröde und, bei einem grösseren Arsenikgehalt, unmagnetisch. Erhitzt man 100 Th. Eisen-

spähne

spähne mit 200 Th. Arsenik in einer Retorte bis zum Glühen, so behalten sie, ohne zu schmelzen, 136 Th. Arsenik zurück. — In der Natur kommt ein Arsenikeisen vor, welches weiss, krystallinisch und spröde ist, und aus 1 At. Eisen und 2 At. Arsenik, $Fe As^2$, besteht. Es bricht bei Reichenstein in Schlesien, wo es zur Gewinnung eines sehr grossen Theils der im Handel vorkommenden arsenigen Säure gebraucht wird. Im Mineralreich findet sich ferner ziemlich häufig eine Verbindung von Schwefeleisen mit Arsenikeisen, bekannt unter dem Namen Arsenikkies oder Misspickel. Es ist ein weisses, metallisch glänzendes, öfters in Rhombenoctaëdern krystallisirt vorkommendes Mineral. Das Eisen ist darin zwischen Arsenik und Schwefel gleich vertheilt, welche, in Säuren verwandelt, jedes für sich mit dem Eisenoxydul, das sich vom ganzen Eisengehalt bilden könnte, ein neutrales Salz geben würden. Es enthält also, gleich den entsprechenden Nickel- und Kobalt-Verbindungen, ein Atom von jedem Element, und seine Zusammensetzung kann durch $Fe S^2 + Fe As^2$ ausgedrückt werden. Erhitzt man den Arsenikkies in einem Destillationsapparat bis zum Glühen, so giebt er zuerst ein wenig Schwefelarsenik, dann metallisches Arsenik, und es bleibt endlich Eisensulfuret, und zwar arsenikfrei, zurück.

Das Eisen kann sich mit *Chrom* verbinden, und dieses wird nicht selten in dem Eisen getroffen, welches von chromhaltigen Erzen gewonnen war, aber das meiste kann bei dem Frischen abgeschieden werden. Berthier hat versucht, Chrom mit Stahl zusammenzuschmelzen. Er mengte 10 Th. natürliches Chromeisen mit 6 Th. Eisen-Glühspahn und 10 Th. metallfreiem Glase, und schmolz das Gemenge bei der zu Eisenproben nöthigen Hitze in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel, wobei er 7 Th. Chromeisen in Form eines geflossenen Königs erhielt. Dieser wurde darauf in einem solchen Verhältniss mit Stahl verbunden, dass dieser einen Gehalt von 1 bis 1½ proc. Chrom enthielt. Der Stahl schien sehr gut zu sein, und hatte dieselbe Eigenschaft, wie der indische, eine Damascirung zu zeigen, wenn eine polirte Oberfläche mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde. Berthier glaubt, dass dieser Stahl zu Säbelklingen und schneidenden Instrumenten mit vielem Vortheil angewandt werden könne.

Das Eisen verbindet sich leicht mit *Molybdän*. Die Verbindung von gleichen Theilen ist hart, spröde und bläulichgrau von Farbe, hat einen feinkörnigen Bruch, und schmilzt vor dem Löthrohr. 1 Th. Eisen mit 2 Th. Molybdän hat eine hellgraue Farbe, schmilzt nicht vor dem Löthrohr, wird vom Magnet angezogen, ist spröde und hat einen feinkörnigen Bruch.

Auch mit *Wolfram* kann das Eisen zusammengeschmolzen werden. Die Verbindung ist hellbraun, hart, im Anfühlen rauh, spröde und dicht im Bruch.

Mit *Antimon* kann sich das Eisen verbinden, aber in offenem Feuer verdampft das Antimon. Die Verbindung ist weiss, hart, spröde und von einem geringeren eigenthümlichen Gewicht, als das Mittel von beiden Metallen. Antimon scheint mehr als andere Metalle zur Entfernung der magnetischen Kraft des Eisens beizutragen.

Mit *Tantal* verbindet sich das Eisen leicht, wenn die Tantalsäure mit Eisenfeilspähnen in einem Kohlentiegel zusammengeschmolzen wird; die Verbindung ist so hart, dass sie Glas ritzt, ungeschmeidig und sehr schwer zu zerschlagen. Sie giebt ein dunkelbraunes Pulver, wird in Säuren aufgelöst und hinterlässt pulverförmiges Tantalmetall.

Mit *Titan* scheint das Eisen nicht zusammenschmelzbar zu sein. Bei mehreren der von Faraday und Stodart angestellten Versuche, um titansaures Eisenoxyd mit Kohlenpulver, oder Mischungen von Titansäure mit Eisen und Kohle zu reduciren, haben sie im geschmolzenen Regulus nicht die geringste Spur von Titan gefunden. Vauquelin und Hecht haben eine hellgraue, mit gelben metallischen Punkten eingesprengte Masse erhalten, die nicht geschmolzen werden konnte, und welche sie als eine Verbindung von Eisen mit Titan ansahen.

Mit *Gold* verbindet sich das Eisen leicht, sowohl das geschmeidige Eisen, als das Roheisen und der Stahl. 11 Th. Gold mit 1 Th. Eisen giebt eine sehr geschmeidige, graugelbe, beinahe weisse Verbindung von 16,885 spec. Gewicht, welches geringer als das Mittel des spec. Gewichts beider vor der Verbindung ist. Nach Hatchett's Berechnung geben 1000 Volumtheile vor der Zusammenschmelzung, nach derselben 1014,7 Th. Die Legirung von 3 Th. Eisen mit 1 Th.

Gold hat Silberfarbe und wird vom Magnet angezogen. Feinere Stahlarbeit kann mit Gold gelöthet werden.

Sowohl Eisen als Stahl schmelzen mit *Platin* leicht zusammen. Gleiche Theile bilden, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine vortreffliche Politur annimmt, und die an der Luft nicht anläuft. Ihre Farbe eignet sie besonders zu Spiegeln. Ihr spec. Gewicht ist 9,862. 4½ Th. Platin mit 1 Th. Stahl geben ein geschmeidiges Metall von 15,88 spec. Gewicht. 8 Th. Stahl mit 1 Th. Platin ist auch geschmeidig, bekommt aber bei dem Poliren eine damascirte Oberfläche. 1½ proc. Platin in dem Stahl scheint seine Eigenschaften als Stahl zu erhöhen. Die Legirungen des Platins mit Stahl verändern sich nicht an der Luft. Platin lässt sich mit Eisen zusammenschweissen. Faraday und Stodart schweissten Dräthe der beiden Metalle zusammen und behandelten sie wie Damascenerstahl, wobei sie eine schöne Damascirung erhielten.

Mit *Iridium* und *Rhodium* schmelzen Eisen und Stahl zusammen. Faraday und Stodart fanden, dass wenn man Gussstahl mit 1 bis 2 proc. Rhodium zusammenschmilzt, dieser weit härter wird als der beste Wootz, und seine Zähigkeit behält. Diese Verbindung scheint also für schneidende Instrumente der beste Stahl zu sein.

Mit *Silber* schmelzen Eisen und Stahl sehr leicht zusammen, aber sie trennen sich bei dem Erstarren, und durch eine Art Saigerung werden Silberkugeln rund um die Oberfläche der Mischung auspresst. Wird diese Verbindung ausgehämmert und darauf mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, so sieht man, dass sie nichts anderes als ein zusammengewirktes Gewebe von neben einander liegenden Stahl- und Silberfäden ist, die ein eigenes Ansehen hat. Auch wenn das Silber nicht mehr als 1/400 vom Gewicht des Eisens ausmacht, sieht man, dass es mit dem Silber nicht chemisch verbunden ist. Die Masse rostet schnell an der Luft, was von einer elektrischen Wirkung zwischen den beiden Metallen, die hierin getrennt liegen, abzuhängen scheint. Wird Gussstahl mit 1/500 seines Gewichts Silber zusammengeschmolzen, so verbinden sie sich mit einander vollkommen, und kein Zeichen von abgeschiedenem Silber lässt sich, selbst mit dem besten Vergrösserungsglase, mehr entdecken. Der so

erhaltene Stahl ist weit besser als der beste Gussstahl und Wootz, und giebt an Güte der Verbindung mit Rhodium nichts nach. Faraday und Stodart haben versucht, Stahl mit Silberblättern zu belegen und ihn durch Cementiren damit zu verbinden; aber das Silber schmolz an der Oberfläche, ohne einzudringen.

Das Eisen lässt sich mit *Quecksilber* nicht direct amalgamiren. Ein Zusatz eines fremden Metalls befördert die Amalgamation. Wird blankes Eisen in ein Kaliumamalgam eingetaucht, so wird die Oberfläche des Eisens sehr stark amalgamirt und das Amalgam bleibt anhängen, so lange es Kalium enthält; aber wird es in Wasser getaucht, so dass das Kalium weggeführt wird, so scheidet sich das Quecksilber ab, und lässt die Oberfläche des Eisens eben so polirt wie vorher. Ein Amalgam von Zinn und Eisen wird erhalten, wenn verzinntes Eisen mit kochendem Quecksilber digerirt wird, bis das Eisen seinen Zusammenhang verloren hat und die Masse überall gleich gemischt ist. Sie ist silberweiss, zähe, beinahe geschmeidig und wird vom Magnet angezogen. Man hat angegeben, dass ein Amalgam von Eisen erhalten würde, wenn ein Gemenge von Eisenfeilspähnen, Alaun und Quecksilber erst trocken und dann mit Wasser zusammengerieben werde. Man hat auch vorgeschrieben, ein Amalgam aus gleichen Theilen Zink und Quecksilber zu bilden, die mit der Hälfte ihres Gewichts reiner Eisenfeilspähne zusammengerieben werden, wozu nach einer Weile Eisenchlorid gesetzt wird, um das Zink auszuziehen, und worauf die Masse mehrere Mal nach einander mit neuen Mengen desselben gerieben wird. Die Masse wird nachher in einen Tiegel eingestampft, mit Talg bedeckt und so lange erhitzt, bis der Talg in Kohle verwandelt ist. Das Amalgam ist hart wie Antimon, im Bruch körnig, rostet nicht und wirkt nicht auf den Magnet.

Mit *Kupfer* verbindet sich das Eisen sehr schwer; die Verbindung ist grau, geschmeidig und kaltbrüchig. Man behauptet, dass eine kupferne Münze, in einen Hohofen hineingeworfen, den ganzen Abstich, d. i. alles in einer Zeit zu vergiessende Roheisen, für die Anwendung zu Stabeisen untauglich machen soll. Die Verbindung ist magnetisch, auch wenn sie nur $^1/_{10}$ Eisen enthält. Nach Levasseur soll das

mit Kupfer legirte Eisen zäher sein als anderes, und seine Sprödigkeit nur zwischen der braunrothen und der dunkelrothen Glühhitze eintreten, über und unter welchen Temperaturen es sich sehr gut schmieden lassen soll.

Wismuth verbindet sich nur schwierig mit Eisen; aber schon ein sehr geringer Eisengehalt macht das Wismuth magnetisch.

Wenn Eisen mit *Zinn* zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Bergman's Versuchen, zwei getrennte Lagen von Metalllegirung; die eine enthält auf 1 Th. Eisen 21 Th. Zinn, ist geschmeidig, etwas härter als Zinn und von einer dunkleren Farbe als dieses; die andere besteht aus 2 Th. Eisen und 1 Th. Zinn, ist etwas geschmeidig und so hart, dass das Messer sie nicht ritzen kann. Lassaigne hat eine krystallisirte Legirung von Zinn und Eisen beschrieben, die sich bildet, wenn das Spiegelamalgam, zur Trennung des Quecksilbers vom Zinn, in eisernen Retorten destillirt wird. Es bildet sich auf dem Boden des eisernen Gefässes, und setzt sich in dem Zinn ab, welches in geschmolzenem Zustande davon abgegossen werden kann, wiewohl die Legirung dennoch mit Zinn bedeckt bleibt. Dieses lässt sich jedoch dadurch leicht wegnehmen, dass die Legirung in kochender Salzsäure wenig, und in Salpetersäure gar nicht löslich ist, vermittelst deren man also das reine Zinn entfernen kann. Diese Legirung besteht aus kleinen, glänzenden Krystallen, die 5 bis 8 Millimeter lang, und ¼ bis ½ Millimeter dick sind, und Glanz und Farbe von polirtem Stahl haben. Ihr spec. Gewicht bei $+18^{0}$ ist 8,733; sie sind spröde und schmelzen erst in starker Weissglühhitze. Ihr Pulver in eine Lichtflamme geworfen, verbrennt mit schönem Funkensprühen. In Königswasser sind sie auflöslich, und bestehen aus 57,9 Eisen und 42,1 Zinn. Diess stimmt fast genau mit der Formel $SnFe^3$ überein.

Mit Zinn überzogene Eisenbleche werden zu einer Menge von Bedürfnissen angewandt. Die Eisenbleche werden auf folgende Art verzinnt: das Eisen wird in verdünnte Schwefelsäure gelegt, um das Oxydhäutchen abzulösen; darauf wird das Blech mit Sand gescheuert, und alsdann zuerst in geschmolzenen Talg und darauf in Zinn gestellt, welches unter einer Decke von Talg geschmolzen ist. Die ganze Masse

des Eisens wird dabei vom Zinn durchdrungen, so dass, wenn das Blech nach einiger Zeit herausgenommen wird, dasselbe durch und durch zinnhaltig ist. Auf der Oberfläche bleibt eine dünne Lage von Zinn zurück, welche das Eisen bedeckt. Je reiner das Zinn war, um so polirter fällt die Oberfläche des Zinnes aus. In England wendet man das sogenannte *Grain tin* (Siehe S. 331) dazu an, aber in anderen Ländern bedient man sich des Blockzinns, welches einen unebenen, durchaus nicht polirten Ueberzug giebt, der, um eine glatte Oberfläche zu bekommen, mit einem polirten Hammer geschlagen werden muss. Vor einigen Jahren erfand der Franzose Alard eine Methode, dem verzinnten Eisenblech eine krystallinische Oberfläche zu geben, welches er *Moiré métallique*, Metall-Atlas, nannte. Dieses wird so gebildet, dass man die Blechplatte erhitzt, bis das Zinn auf ihrer Oberfläche geschmolzen ist, wonach es auf der einen Seite durch Uebergiessen mit Wasser abgekühlt wird. Das Zinn schiesst dann in krystallinischen Verzweigungen an, ähnlich dem Eise auf unseren Fensterscheiben; die Krystallisation ist aber nicht sogleich sichtbar, weil sie von dem zuerst erstarrten Metallhäutchen verdeckt ist. Je schneller die Abkühlung geschieht, um so kleiner werden diese Krystallverzweigungen, wodurch es also gänzlich von dem Willen des Künstlers abhängt, mit der Temperatur des abkühlenden Wassers ihre Grösse zu bestimmen. Wird das Blech an einem Punkt so erhitzt, dass das Zinn von diesem gegen die Peripherie zu schmilzt, so entsteht ein Krystallstern, der diesen Fleck zum Mittelpunkt hat. Mit einem in Zinn eingetauchten Löthkolben kann man auf der hinteren Seite Buchstaben oder Figuren zeichnen, die auf der entgegengesetzten sichtbar werden. Man bedeckt das Blech mit Harz auf der Seite, wo die Zeichnung angebracht werden soll, und der Löthkolben muss so heiss sein, dass das Zinn bei dessen Berührung schmilzt. Um die Krystallisation darzustellen, bestreicht man die entgegengesetzte Seite mit einem Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, das nicht sehr concentrirt sein darf, weil dann die ganze Zinnbedeckung leicht abgelöst wird, und wenn die Krystalle mit hinreichendem Glanz hervorgetreten sind, taucht man das Blech in reines Wasser ein; es wird dann einige Mal mit etwas kau-

stischer Kalilauge überstrichen, um das dünne Häutchen von Zinnoxyd, welches das Wasser öfters aus der Säure niederschlägt, wegzunehmen, wonach das Blech mit reinem Wasser wieder abgespühlt wird. Um die Krystallfiguren glänzend zu erhalten, muss das Blech nachher mit einem durchsichtigen Firniss überzogen werden. Die Ursache, warum die Säure nur die nicht krystallinische Bedeckung zuerst ablöst, ist, dass schnell erstarrte und unregelmässig krystallisirte Theile von allen Auflösungsmitteln eher aufgelöst werden, als die regelmässig krystallisirten. Man kann sich einer jeden beliebigen Säure, die Zinn auflöst, zum Hervorbringen der Krystallisationen bedienen, und dabei das Blech in die Säure legen, welche indessen sehr verdünnt sein muss; aber man macht es am sichersten nach der hier angeführten Methode. Nach Wagenmann's Angabe bewirkt 1/500 Silber oder 1/200 Kupfer, im Zinn aufgelöst, eine vorzügliche Neigung zur Krystallisation. Von dem, was ich über den Unterschied zwischen englischem Blech und dem in anderen Ländern verfertigten angeführt habe, wird man leicht einsehen, dass nur das englische zur Gewinnung eines schönen Metall-Atlases dienlich sein kann, welches die Erfahrung auch bestätigt hat.

Eisen lässt sich mit *Blei* schwer verbinden; werden sie zusammengeschmolzen, so bekommt man, nach Guyton's Versuchen, zwei verschiedene Lagen, von welchen die obere Eisen ist, welches ein wenig Blei enthält; die untere aber Blei, mit einer geringen Beimischung von Eisen. Muschenbroeck giebt an, dass es ihm gelungen sei, 400 Th. Eisen mit 134 Th. Blei zusammenzuschmelzen, und dass eine Verbindung von 10 Th. Eisen und 1 Th. Blei nur ein specifisches Gewicht von 4,25 habe.

Zink kann mit Eisen nicht zusammengeschmolzen werden, weil das Zink verfliegt, ehe das Eisen schmilzt. Aber man kann, nach Malouin, Eisenbleche mit Zink überziehen und durchdringen, wenn sie in einem mit geschmolzenem Zink angefüllten Gefässe einige Zeit gehalten werden. Nach Hollunder's Versuchen bekommt man eine weisse, spröde, metallische Masse, wenn man ein Gemenge von gestossenem Gusseisen und Zink in einem vor dem Zutritt der Luft verschlossenen Gefässe einige Zeit glühet. Die Verbindung lässt sich zu nichts anwenden.

Mit *Nickel* verbindet sich das Eisen leicht. Diese Verbindung kommt im Meteoreisen gediegen vor, in welchem das Eisen 3 bis 10 proc. Nickel enthält*). Wird ein solches Nickeleisen mit Salpetersäure gelinde geätzt, so sieht man krystallinische Figuren darauf entstehen, und lässt man die polirte Oberfläche blau anlaufen, so entstehen darauf gelbe Krystallzeichnungen, was gewöhnlich sehr schön ausfällt. Diese Verbindnngen können künstlich nachgemacht werden. Sie sind geschmeidig, aber sie fangen bei einem Gehalt von beinahe 10 proc. Nickel an die Geschmeidigkeit zu verlieren. Sie rosten weniger leicht als Eisen. Wenn dagegen Nickel mit Stahl zusammengeschmolzen wird, so bekommt man, nach Faraday und Stodart, eine Legirung, die eine grosse Neigung hat, sich mit Rost zu überziehen.

Das Eisen verbindet sich durch Zusammenschmelzen mit *Kobalt*; die Verbindung ist hart und magnetisch. Es ist nicht bekannt, welchen Einfluss das verschiedene Verhältniss des Kobaltgehalts auf die Geschmeidigkeit des Eisens haben kann.

Durch seine Anwendbarkeit zu so vielen Bedürfnissen und Beschäftigungen der Menschen, ist das Eisen ein ganz unentbehrliches Metall. Seine Anwendungen in metallischer Form sind allgemein bekannt. Im oxydirten Zustande sowohl als in Form von Salzen, wird es ausserdem zu mehreren ökonomischen, technischen Zwecken, und in den Künsten zum Färben, Malen u. s. w. angewandt. In der Medicin ist es eins unserer kräftigsten stärkenden und adstringirenden Heilmittel, die mit dem grössten Vortheil sowohl äusserlich als innerlich angewandt werden. Das Eisenoxydhydrat und die Eisenoxydsalze übertreffen dabei an Wirksamkeit das Oxydul und die Oxydulsalze, wie man aus einer ziemlich allgemein übereinstimmenden Erfahrung gelernt hat. Durch ihre stärkende und reizende Kraft schaden Eisenmittel allen denjenigen, welche an chronischen Krankheiten leiden, die ihren Grund in einer Inflammation eines gewissen Theils, mit

*) Im Allgemeinen giebt man den Nickelgehalt zu klein an, weil man das Nickeloxyd mit Ammoniak vom Eisenoxyd abgeschieden hat, welches, so wie ich es beim Nickeloxyd angeführt habe, eine nicht unbedeutende Menge von letzterem, mit dem Eisenoxyd chemisch verbunden, unaufgelöst zurücklässt.

oder ohne fortdauernde Eiterung, haben, z. B. in den ersten Stadien der Schwindsucht, bei gewissen Arten von Hämorrhoiden u. s. w., aber die Erfahrung hat gelehrt, dass diese schädlichen Wirkungen des Eisenoxyds durch Zusatz einer mässigen Dosis Alkali aufgehoben werden, ohne dass die stärkende Kraft deswegen bedeutend verringert wird.

19. Mangan. (*Manganium.*)

Das Mangan kommt in beträchtlicher Menge in einer grossen Anzahl Fossilien vor; das zur Bereitung des Sauerstoffgases dienende Mineral, der Braunstein, macht eines seiner reichsten Erze aus. Man findet es auch als Bestandtheil organischer Stoffe. Fourcroy und Vauquelin haben es in den Knochen gefunden, und man trifft es öfters in der Asche von Gewächsen an.

Der Braunstein ist schon früh bekannt gewesen, aber seine Zusammensetzung blieb bis zu Scheele's Zeiten unbekannt. Scheele beschrieb ihn, in den Abhandlungen der Königl. schwedischen Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1774, als eine eigene Erde, die sich, nach der damaligen Art sich auszudrücken, in mehreren verschiedenen Verhältnissen mit dem Brennbaren verbinden könne, und J. G. Gahn bewies später, dass diese Erde zu einem Metall reducirbar sei, welchem er den Namen Magnesium gab, weil man Braunstein im lateinischen *Magnesia nigra* zu nennen pflegte. Da man später eine Verwechselung mit dem Namen Magnesia befürchtete, nannte man es Manganesium; aber da die Entdeckung des metallischen Radicals der Talkerde, Magnesium, seit dieser Zeit gemacht und bestätigt worden ist, so hat man den von deutschen Chemikern vorgeschlagenen Namen Manganium für den im Braunstein befindlichen metallischen Körper angenommen.

Das Mangan ist eins von den Metallen, die den Sauerstoff am stärksten zurückhalten. Nach Gahn geschieht seine Reduction mit Kohlenpulver in einem mit Kohle ausgefütterten und lutirten Tiegel. Es erfordert eine äusserst strenge und anhaltende Gebläsehitze und gewöhnlich ein Blasen von 1 bis 1½ Stunden. Es gehört zu den strengflüssigsten Metallen, so dass es schwer hält, es in einem wohlgeflossenen, grösseren Korne zu erhalten. Nach John's Vorschrift erhält

man es auf folgende Art: Kohlensaures Manganoxydul wird in einem verschlossenen Gefässe geglüht, das davon erhaltene Oxydul mit Oel gemischt und in einem bedeckten Tiegel zu Kohle gebrannt, welches einige Mal wiederholt wird. Die kohlige Masse wird feingerieben und nachher mit etwas Oel zu einem harten Teige gebildet. Dieser wird in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gelegt und der übrigbleibende Raum mit Kohlenpulver gefüllt. Der Tiegel wird eine halbe Stunde erhitzt, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zersetzen, worauf er lutirt und dann 1½ Stunden lang der heftigsten Hitze, die der Tiegel ertragen kann, ausgesetzt wird. Man bekommt dann eine zusammengeschmolzene Metallkugel, die jedoch mit Kohlenstoff und Kiesel von der Asche der Kohlen sehr verunreinigt ist. John empfiehlt, es mit Borax in einem Kohlentiegel umzuschmelzen, wovon das Manganmetall nur wenig oxydirt wird. Es wird dadurch leichtflüssiger, bekommt einen grösseren Glanz und wird so von Kohle befreit, dass es, nach Auflösung in Säuren, kein schwarzes Pulver zurücklässt; aber es ist dabei nicht entschieden, ob das Metall nicht statt dessen eine kleine Menge von Bor enthalte.

Das Mangan hat eine in's Graue fallende Silberfarbe, der des harten Gusseisens ähnlich. Es giebt in feuchter Luft, oder wenn es mit feuchten Fingern berührt wird, einen unangenehmen Geruch, dem ähnlich, der sich verbreitet, wenn Gusseisen in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst wird, und welcher sich lange an den Fingern hält. Es hat einen schwachen metallischen Glanz und einen feinkörnigen Bruch. Mit Borax geschmolzen, erhält es einen grösseren Glanz und krystallinisches Gefüge. Es ist weniger hart, als Gusseisen, und lässt sich feilen, ist spröde und lässt sich zu einem eisengrauen, metallischglänzenden Pulver zerreiben. Sein spec. Gewicht ist 8,013.

Man hat das Mangan zu den magnetischen Metallen gerechnet. Die Frage, ob es dazu gehöre, ist noch nicht entschieden, denn die bei demselben wahrgenommenen schwachen magnetischen Erscheinungen hat man einem Eisengehalt zugeschrieben. Inzwischen hat das Mangan in seinen übrigen Eigenschaften eine zu grosse Verwandtschaft mit den magnetischen Metallen, Nickel, Kobalt und Eisen, als

dass es nicht auch in dieser Hinsicht ihnen ähnlich sein sollte. Pouillet hat zu zeigen gesucht, dass bei und unter — 20° bis 21° das Mangan magnetische Polarität annehmen und behalten könne, dass es dieselbe aber wieder bei jeder Temperatur darüber verliere.

Durch seine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff und die Beschaffenheit seiner Oxyde nähert sich das Mangan sehr den Radicalen der Alkalien und alkalischen Erden, und bildet gewissermaassen den Uebergang von diesen zu den Metallen. Es oxydirt sich sowohl in der freien Luft als im Wasser, und ist also eben so schwer in metallischer Form zu verwahren, als Kalium und Natrium. An der Luft läuft es mit gelblicher oder violetter Farbe an und zerfällt in kurzer Zeit zu einem schwarzen Pulver. In Wasser entwickelt es Wasserstoffgas. In Alkohol verändert es sich wenig, obgleich es auch nach einiger Zeit zerfällt. In Quecksilber lässt es sich verwahren, aber es scheint davon zum Theil aufgelöst zu werden. Da das Metall auf dem Quecksilber schwimmt, so muss es in einem umgewandten Gefässe aufbewahrt werden. Am besten ist es jedoch, das regulinische Metall entweder unter Steinöl zu verwahren, oder in eine gläserne Röhre zu legen, welche man, dem Regulus so nahe wie möglich, an beiden Enden zubläst. Black empfiehlt, das Metall mit einem farbenlosen Harzfirniss zu überziehen.

Sein Atom wiegt 345,887 und wird durch Mn ausgedrückt. Sein Doppelatom wiegt 691,774. Ich muss hier auf die Aehnlichkeit zwischen den Atomgewichten des Nickels, Kobalts und Mangans, dieser auch in vieler anderen Hinsicht so ähnlichen Metalle, aufmerksam machen. — Auch sei es mir erlaubt, hier einige andere Metalle anzuführen, die, einander in chemischen Eigenschaften ähnlich, auch fast gleich grosse Atomgewichte haben, wie Gold, Osmium, Platin und Iridium, von deren Atomgewichten das niedrigste 1233,5, und das höchste 1244,5 ist. Ferner Silber, Quecksilber und Blei unter einander, Antimon und Tellur, Palladium und Rhodium. Es muss wohl eine natürliche Ursache dieser Gleichheit der Atomgewichte vorhanden sein, welche die Analogie in den Eigenschaften zur Folge hat.

Oxyde des Mangans. Das Mangan hat 5 Oxydations-

stufen; zwei davon sind basische Oxyde, das dritte ist ein Superoxyd, und die beiden letzten sind Säuren.

1. *Manganoxydul.* Es ist dasjenige Oxyd, welches vorzugsweise die Basis in den Mangansalzen ausmacht. Um es darzustellen, bereitet man sich zuerst, nach Faraday's Methode, aus natürlichem Superoxyd, dem Braunstein, reines Manganchlorür. Man glüht reinen *) Braunstein heftig, zerreibt ihn zu feinem Pulver, vermengt dieses mit gepulvertem Salmiak, und erhitzt das Gemenge sehr langsam bis zum gelinden Glühen. Hierbei wird das Mangan vom Wasserstoff des Ammoniaks reducirt, und verbindet sich mit dem Chlor des Salmiaks zu Manganchlorür. War hierbei das Manganoxyd etwas im Ueberschuss zugesetzt, so nimmt das Chlor keine andere Basis auf. Nach dem Erkalten zieht man das Manganchlorür mit Wasser aus. Man verdunstet die Auflösung zur Trockne, vermischt das Salz wieder mit ein wenig Salmiak und schmilzt es in einem gut bedeckten Tiegel. Nach dem Erkalten vermischt man die geschmolzene Salzmasse genau mit ein wenig Salmiak und ihrem gleichen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons, und schmilzt das Gemenge bei abgehaltenem Luftzutritt bei Glühhitze. Mit dem Zusatz von Salmiak wird bezweckt, das zu reduciren, was sich etwa zu Anfang der Operation durch die Einwirkung der Luft oxydirt haben könnte. Wird hierauf die geschmolzene Salzmasse mit Wasser ausgelaugt, so bleibt ein grünlichgraues Manganoxydul zurück, welches sich, ohne höhere Oxydation, auswaschen und trocknen lässt. Diese Methode ist von Liebig und Wöhler angegeben worden.

Das Manganoxydul kann man ferner erhalten, wenn kohlensaures oder oxalsaures Manganoxydul so lange in einem Strom von Wasserstoffgas gelinde geglüht wird, als sich noch Wasser bildet, und man darauf das Oxydul im Gase erkalten lässt. Das so erhaltene Manganoxydul ist mehr oder weniger tief graulichgrün. Es absorbirt bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft, und wird zuletzt durch

*) Der Sicherheit wegen muss man das Superoxyd stets vorher mit ein wenig Salpetersäure behandeln, um daraus einen möglichen Gehalt von Kalkerde oder Baryterde auszuziehen; oder man muss sie aus der Auflösung des Manganchlorürs durch Zusatz von Oxalsäure zu entfernen suchen.

seine ganze Masse hindurch braun, wodurch es sich von dem durch Schmelzung mit Alkali erhaltenen unterscheidet. Die Ursache dieser leichteren Oxydirbarkeit liegt wahrscheinlich in dem Mangel an Aggregation; denn geschieht die Reduction mit Wasserstoffgas in Porzellangefässen in einem Gebläsefeuer, so erhält man, nach Despretz, ein geschmolzenes, schön grünes Manganoxydul, welches sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht höher oxydirt.

Wird das bei einer niedrigeren Temperatur mit Wasserstoffgas reducirte Oxydul noch warm der Luft ausgesetzt, so entzündet es sich, verbrennt und hinterlässt ein braunes Pulver, wovon weiter unten die Rede ist. Zersetzt man ein aufgelöstes Manganoxydulsalz mit kaustischem Kali, so bildet sich ein weisser Niederschlag, welcher *Manganoxydulhydrat* ist. Er fängt sogleich an sich auf Kosten der Luft höher zu oxydiren und wird braun; nimmt man ihn auf ein Filtrum und wäscht ihn aus, so verwandelt er sich in ein schwarzbraunes Pulver, welches Manganoxydhydrat ist. Das Manganoxydul hat dieselbe Eigenschaft wie Talkerde und Eisenoxydul, nur zum Theil durch Ammoniak niedergeschlagen zu werden, und, aus einer kieselsäurehaltigen Flüssigkeit gefällt, Kieselsäure mit sich zu fällen, weshalb man bei der Analyse manganhaltiger Mineralien viel Kieselsäure in dem Mangan erhält, welche erst nach der Auflösung in Chlorwasserstoffsäure und nach dem Eintrocknen abgeschieden wird. — Das Manganoxydul bildet mit den Säuren bald farblose, bald blass rosenrothe Salze. Diese Farbe hat man der Einmischung höherer Oxydationsstufen zugeschrieben; allein wenn auch diese zuweilen Manganoxydsalze färben können, so ist es doch hier ein anderer Fall. Diese rothe Farbe wird nicht durch Schwefelwasserstoffgas zerstört, und scheint einer eigenen isomerischen Modification anzugehören, worüber jedoch nichts näher untersucht ist.

Das Manganoxydul enthält 77,57 proc. Mangan und 22,43 Sauerstoff, oder 100 Metall nehmen darin 28,91 Sauerstoff auf. Es besteht aus 1 Atom Mangan und 1 At. Sauerstoff, $\dot{Mn}$, und sein Atomgewicht ist 445,887.

2. *Manganoxyd.* Man erhält es durch gelindes Erhitzen des salpetersauren Manganoxyduls. Es ist schwarz, oder, wenn es in einer Flüssigkeit niedergeschlagen und vertheilt

ist, dunkelbraun. Man findet es, wiewohl selten, als Mineral krystallisirt; die Mineralogen nennen es Braunit. — Zu den Säuren hat das Manganoxyd nur schwache Verwandtschaft, aber es kann in einigen aufgelöst werden, ohne dass es sich zersetzt, z. B. in kalter Chlorwasserstoffsäure, und bei einer gelinden Digestion in Schwefelsäure, wobei es dunkel gefärbte Auflösungen giebt. In einer höheren Temperatur wird es durch Einwirkung der Säuren zu Oxydul reducirt. Es verbindet sich mit Wasser und giebt ein leberbraunes Pulver, welches in zusammengebackenen Stücken beinahe schwarz ist. Es wird durch die Oxydation des Oxydulhydrats in der Luft gebildet. Das Manganoxydhydrat kommt theils in feinen Strahlen krystallisirt, theils in Octaëdern, theils in glänzenden Stücken von der Härte des Feuersteins, theils als blumenkohlähnliche, zusammengewachsene lose Massen, und endlich in erdigem Zustand (Wad) im Mineralreich vor. Das krystallisirte Hydrat ist dem Ansehen nach dem Superoxyd so ähnlich, dass die Mineralogen sie sehr lange mit einander verwechselten, bis Arfvedson bei der Untersuchung eines ungewöhnlich schönen, krystallisirten Braunsteins von den Braunsteingruben bei Undenäs in Westgothland fand, dass es kein Mangansuperoxyd, sondern mit Wasser verbundenes Manganoxyd enthielt. In der Mineralogie wird es Manganit genannt. Da das Oxydhydrat nur in wenigen Fällen statt des Superoxyds angewandt werden kann, so ist es nützlich, sie leicht von einander unterscheiden zu können. Die sicherste Probe ist, sie zum Pulver zu reiben. Das Superoxyd bleibt schwarz, aber das reine Hydrat wird nach dem Reiben hell leberbraun. Die Natur bringt oft diese beiden zusammengemengt hervor. Man erkennt an der dunkleren Farbe des Pulvers eine Einmischung von Superoxyd im Hydrat, und wenn das Superoxyd in einer gläsernen Röhre erhitzt wird, sieht man an der Menge des erhaltenen Wassers, ob es mit Hydrat gemischt ist. Das Oxydhydrat enthält 10 proc. Wasser, dessen Sauerstoff ⅓ von dem des Oxyds ausmacht. Es besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 At. Wasser, $\dot{\overline{H}}\dddot{\overline{Mn}}$. Das Manganoxyd wird vor dem Löthrohr in Boraxglas und in Phosphorsalz mit rother oder violetter Farbe, nach seinem grösseren oder geringeren Gehalte, aufgelöst, und das Glas behält diese Farbe, so lange es in der äusseren Flamme gehalten

wird. In der inneren wird es dadurch farblos, dass das Oxyd in Oxydul verwandelt wird; aber es kann seine Farbe wieder bekommen, wenn es auf's Neue in der äusseren Flamme lange gehalten wird, wobei sich das Oxydul auf's Neue oxydirt.

Im Manganoxyd sind 100 Th. Metall mit 43,37 Sauerstoff verbunden, oder es enthält 69,75 proc. Metall und 30,25 proc. Sauerstoff. Es besteht aus 1 Doppelatom Mangan und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\mathrm{Mn}}$, und sein Atom wiegt 991,774.

Das Manganoxyd bildet mit dem Manganoxydul eine ähnliche Verbindung wie die beiden Eisenoxyde unter sich. Dieses Manganoxyd-Oxydul bildet sich stets, wenn ein Oxyd des Mangans stark erhitzt wird. Es hat eine leberbraune Farbe, und lässt sich dem Ansehen nach nicht vom feingeriebenen Manganoxydhydrat unterscheiden. Es findet sich als Mineral und wird von den Mineralogen Hausmannit genannt. Man stellt es dar entweder durch Weissglühen des Oxydhydrats, wobei zuerst Wasser und dann ein wenig Sauerstoffgas entwickelt wird, oder durch Glühen von kohlensaurem Manganoxydul bei Luftzutritt. Auch erhält man es, wenn das durch Reduction mit Wasserstoffgas dargestellte Oxydul oder das Manganmetall selbst der Luft ausgesetzt wird, wobei sie sich allmälig in ein braunes Pulver verwandeln. Zerfallenes, oxydirtes Manganmetall zeigt dabei das auf den ersten Anblick paradox erscheinende Phänomen, dass es beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure zuerst Chlor und alsdann Wasserstoffgas entwickelt. Diess beruht darauf, dass die Theile des reducirten Mangans, welche reicher an Kohlenstoff oder Kiesel sind, sich an der Luft nicht oxydiren, sondern in kleinen glänzenden Blättchen abfallen, sich dem oxydirten beimengen, und sich erst nach Aufhörung der Chlorentwikkelung völlig auflösen. — Wird das Manganoxyd-Oxydul mit einer verdünnten Säure, namentlich Salpetersäure, übergossen, so wird es zersetzt, indem sich in der Säure das Oxydul auflöst, und, wie ich unten zeigen werde, ein Hydrat des Superoxyds zurückbleibt. — Die Cemiker hielten lange das Manganoxyd-Oxydul für das Manganoxyd, und das Hydrat des Manganoxyds für das auf nassem Wege bereitete Mangansuperoxyd, bis Arfvedson seine wahre Zusammensetzung kennen lehrte. Oxyd und Oxydul sind darin in einem

solchen Verhältniss mit einander verbunden, dass ersteres 3 mal so viel Sauerstoff als letzteres enthält. Es enthält 27,25 proc. Sauerstoff, oder beinahe gerade 69 proc. Oxyd und 31 proc. Oxydul, das heisst, es besteht aus 1 Atom Oxyd und 1 At. Oxydul, $\dot{M}n\,\dddot{\overline{M}}n$.

3. *Mangansuperoxyd*, als Handelswaare bekannt unter dem Namen *Braunstein*, und von den neueren Mineralogen Pyrolusit genannt. Das natürliche Superoxyd ist stahlgrau und metallisch glänzend, und kommt theils in ausgebildeten Krystallen, theils in strahlig krystallinischen Massen vor. Gewöhnlich ist es mit anderen Mineralien, wie Flussspath, Schwerspath, Manganoxydhydrat, Eisenoxydhydrat etc. gemengt, und giebt in diesem Falle beim Glühen eine nicht unbedeutende Menge Wassers. Je reiner das Superoxyd ist, um so weniger Wasser giebt es.*) Das Mangansuperoxyd bietet in elektrochemischer Hinsicht eine höchst merkwürdige Eigenschaft dar, nämlich, die Elektricität zu leiten und in Berührung mit anderen Metallen in einem besonders hohen Grade negativ elektrisch zu werden; und während das *reducirte*

*) Bei der Bereitung von Sauerstoffgas bekommt man häufig, oder beinahe immer, eine gewisse Menge Stickgas, welches sich noch vor dem Sauerstoffgas entwickelt und dem Wasser folgt. Verschiedene Chemiker behaupten, dass dieses nur dann stattfinde, wenn man das Glühen in steinernen Gefässen vornimmt; aber ich habe diese Operation immer in eisernen Gefässen verrichtet, und dennoch stets Stickstoffgas erhalten. Bisweilen bekam ich ein saures Wasser, dann und wann hatte auch das entweichende Stickgas einen deutlichen Geruch nach Stickoxydgas. Wie dieser Stickstoff sich im Fossil befindet, ist nicht ausgemittelt. Black giebt an, dass Manganmetall, welches in eingeschlossener Luft oxydirt werde, eine geringere Menge Stickgas hinterlasse, als die Luft anfangs enthielt, und dass dieses Metall also auch Stickstoff würde absorbiren können. Wenn diese Bemerkung einigen Grund hat, so gehört diese Absorbtion vermuthlich einer geringen Bildung von Salpetersäure zu; denn es widerspricht allem, was wir bisher von anderen Metallen kennen, dass sie sich mit dem Stickstoff, als Stickgas, sollten verbinden können. Vielleicht ist in manchen Braunsteinarten eine kleine Menge eines basischen salpetersauren Salzes enthalten, welches beim Glühen zersetzt wird und Stickgas entwickelt. Oder vielleicht enthält das Manganoxyd, gleich dem Eisenoxyd, Ammoniak, dessen Wasserstoff dann durch das Superoxyd oxydirt, und dessen Stickstoff gasförmig entwickelt werden würde.

Metall selbst eins von denen ist, die in Berührung mit anderen weniger brennbaren Metallen die stärkste positive Ladung annehmen, so giebt sein Superoxyd dem Golde und dem Silber in der Eigenschaft, die entgegengesetzte anzunehmen, nichts nach *). Da vermuthlich alle Superoxyde dieselben elektrischen Eigenschaften haben, so sehen wir ein, wie die ursprünglichen elektrischen Verhältnisse der Metalle vom Sauerstoff verändert werden.

Bei anfangendem Glühen wird das Mangansuperoxyd zersetzt in Sauerstoffgas, welches entweicht, und in Manganoxyd, welches zurückbleibt. Allein bei stärkerer Hitze wird auch dieses letztere zersetzt, indem es sich, unter Entwickelung von noch mehr Sauerstoffgas, in Manganoxyd-Oxydul verwandelt. In verschlossenen Gefässen ist es schwierig, die Zersetzung so weit zu treiben, weil die Masse immer in einer Atmosphäre von Sauerstoffgas bleibt. In offenen Gefässen dagegen erfordert es eine weit geringere Hitze, um die Zersetzung bis zu Manganoxyd-Oxydul zu bringen.

Das Mangansuperoxyd wird mit Entwickelung von Sauerstoffgas von den Säuren zersetzt, indem es bei gewöhnlicher Temperatur zu Oxyd, aber in der Wärme, unter Entbindung von noch mehr Sauerstoff, zu Oxydul reducirt wird, welches mit der Säure ein Oxydulsalz bildet. Werden organische Stoffe, z. B. Zucker, Weinsäure oder Oxalsäure, zu einem Gemenge des Superoxyds mit einer Säure gesetzt, so werden diese vom Sauerstoff des Superoxyds zerstört, und dieses wird ohne Entwickelung von Sauerstoffgas zu Oxydul reducirt.

Berthier hat gezeigt, dass, wenn Manganoxyd-Oxydul mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, sich Manganoxydul auflöst, unter Zurücklassung eines schwarzen Pulvers, welches das Hydrat des Superoxyds ist. Es besteht aus 95,5 Th. Superoxyd und 4,5 Th. Wasser, dessen Sauerstoffgehalt 1/8 von dem des Superoxyds beträgt. Berthier erhielt noch ein anderes Hydrat des Superoxyds, als kohlensaures Manganoxydul mit Wasser angerührt, einem Strom von Chlor ausgesetzt, und das dabei gebildete schwarze Pulver wohl

*) Scheiben von Braunstein eignen sich jedoch nicht recht zu einer elektrischen Säule, weil sie porös sind und von der in den Pappscheiben befindlichen Flüssigkeit durchdrungen werden.

gewaschen wurde. Dasselbe Hydrat bildet sich, nach Mitscherlich, wenn mangansaure oder übermangansaure Salze von Wasser oder Säuren zersetzt werden, wobei sich das Hydrat in Gestalt eines schwarzbraunen Pulvers abscheidet, welches nach dem Auswaschen und Trocknen eine zusammenhängende, fast schwarze Masse bildet. Es besteht, nach Mitscherlich's Analyse, aus 82,92 Mangansuperoxyd und 17,08 Wasser, oder aus 1 Atom von jedem, $\dot{H}\ddot{Mn}$.

Vom Mangansuperoxyd macht man häufige Anwendung; es wird gebraucht zur Bereitung des Sauerstoffgases, des Chlorgases und mehrerer Chlorverbindungen, namentlich des chlorigsauren Kalkes; ferner bei der Fabrikation des Glases, um dem Glase die Eisenfarbe zu nehmen; und endlich soll es, dem Wasser zugesetzt, dieses auf Seereisen vor dem Verderben schützen. Für solche technische Zwecke ist es sehr nützlich, die Menge von Sauerstoffgas bestimmen zu können, die eine Braunsteinsorte giebt, worauf natürlicherweise ihre Anwendung zur Chlorbereitung beruht. Es giebt mehrere Arten diess zu untersuchen. Die einfachste und am schnellsten auszuführende besteht darin, dass man in einem kleinen, vor der Lampe geblasenen Destillationsapparat von Glas, den man wägen kann, ein bestimmtes Gewicht Braunstein glüht, und zwar so, dass man dabei das Wasser, um es zu wägen, von Chlorcalcium aufnehmen lässt. Der Gewichtsverlust, den der Apparat nach dem Glühen erlitten hat, zeigt die Menge von entwichenem Sauerstoffgas, und die Gewichtszunahme des Chlorcalciums die Menge des Wassers an. Da es aber schwer hält, in einem Glasapparat, den Braunstein in Oxyd-Oxydul zu verwandeln, so muss das rückständige Oxyd nachher noch in einem Platintiegel geglüht, und der Gewichtverlust zu dem Sauerstoffgas-Gehalt hinzugefügt werden. Es versteht sich, dass vor der Probe alle kohlensauren Erden mit verdünnter Salpetersäure ausgezogen sein müssen; auch kann es nützlich sein ihre Menge zu bestimmen. Eine andere Probe, bei welcher diese Vorsicht ebenfalls unumgänglich ist, besteht darin, dass man fein geriebenen Braunstein mit Wasser vermischt, und 4 bis 5 Theile Oxalsäure allein, oder ein Gemenge von 2½ Th. Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure zusetzt, und das Gemische in einem Gasentwickelungsapparat so lange kocht, als sich noch

Kohlensäuregas entwickelt, welches man in Barytwasser auffängt. Diese Probe gründet sich darauf, dass der Braunstein von der Oxalsäure zu Oxydul reducirt wird, welches sich mit Oxalsäure oder Schwefelsäure verbindet, und wobei 1 At. Sauerstoff vom Braunstein mit 1 At. Oxalsäure 2 At. Kohlensäure bildet, welche sich mit der Baryterde zu kohlensaurer Baryterde niederschlägt, von der 24,65 Theile einem Theil Sauerstoff entsprechen. — Eine dritte Methode ist, dass man Chlorbarium in liquider schwefliger Säure auflöst, die Auflösung, wenn sie unklar ist, filtrirt, und in dieselbe Chlorgas leitet, welches man aus einem bestimmten Gewicht Braunstein mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt. Das Chlor wird von der Flüssigkeit aufgesogen und zersetzt Wasser, dessen Sauerstoff mit schwefliger Säure Schwefelsäure bildet, welche schwefelsaure Baryterde niederschlägt, wovon $14\frac{1}{2}$ Th. einem Theil Sauerstoffgas entsprechen. Bei diesem Versuch hat man keinen Irrthum von einem Gehalt an kohlensauren Salzen im Braunstein zu befürchten.

Das Mangansuperoxyd enthält, auf eine gegebene Menge Metall, doppelt so viel Sauerstoff als das Oxydul, das heisst, es besteht aus 1 Atom Mangan und 2 Atomen Sauerstoff, $\ddot{Mn}$, oder 100 Th. Metall sind darin mit 57,82 Sauerstoff verbunden. Es enthält also 63,36 proc. Metall und 36,64 proc. Sauerstoff. Beim Glühen bis zu Manganoxyd verliert es 9 proc., und beim Glühen bis zu Manganoxyd-Oxydul verliert es 12 proc. Sauerstoff.

4. Mangansäuren. Schon seit längerer Zeit ist unter dem Namen *Chamäleon minerale* eine Verbindung bekannt gewesen, die entsteht, wenn Manganoxyd mit Salpeter oder kaustischem Kali bei gelinder Hitze zusammengeschmolzen wird, und deren Namen sich auf die Eigenschaft ihrer Auflösung gründete, ohne bemerkliche Ursachen die Farbe von Grün durch Violett in Roth zu ändern und zuletzt farblos zu werden. Erst im Jahre 1818 wurde die wahre Natur dieser Verbindung durch Chevillot und Edwards ausgemittelt, welche bewiesen, dass sie eine eigenthümliche Säure des Mangans enthält. Sie fanden, dass die Oxyde des Mangans, in verschlossenen Gefässen mit kaustischem Kali erhitzt, kein Chamäleon geben, dass sie aber, wenn sie hierbei der Luft

ausgesetzt werden, Sauerstoff einsaugen und diese Verbindung hervorbringen. Bei überschüssigem Alkali erhält man eine geschmolzene, tief grasgrüne Masse. Da diese Farbe so intensiv ist, dass die geringste Menge von Manganoxyd das Alkali färbt, so benutzt man diese Eigenschaft des Manganoxyds, um vor dem Löthrohr seine Anwesenheit in Mineralien zu entdecken, auf die Art, dass man auf einem kleinen Platinblech den zu prüfenden Stoff mit ein wenig kohlensaurem Kali oder Natron mengt und bis zum Schmelzen des Alkali's erhitzt. Enthielt er Manganoxyd, so wird die Probe nach dem Erkalten grün. Nimmt man zur Bereitung des Chamäleons einen Ueberschuss von Manganoxyd, so erhält man, statt einer grünen Masse, eine ganz schwarze, welche sich mit einer tief purpurrothen Farbe in Wasser auflöst. Aus dieser Auflösung erhält man durch Abdampfung purpurrothe Krystalle, welche eine Verbindung von Kali mit einer der Mangansäuren sind. Nach Chevillot und Edwards haben sich besonders Forchhammer und Fromherz mit diesen Verbindungen beschäftigt und unsere Kenntnisse davon noch mehr erweitert; aber erst durch die Untersuchungen von Mitscherlich ist die, früher nur vermuthete Existenz zweier Mangansäuren bestimmt erwiesen, und die Zusammensetzung derselben ausgemittelt worden.

a. Mangansäure. Diese Säure entsteht beim Glühen von Mangansuperoxyd mit den Hydraten oder den salpetersauren Salzen von Kali, Natron oder Baryterde. Das Superoxyd zerfällt hierbei in Mangansäure und Manganoxyd. Bei Gegenwart von Luft oder Salpetersäure bildet sich, durch Abtretung von Sauerstoff, eine grössere Menge Mangansäure. Indem man die Masse mit Wasser behandelt, löst sich das mangansaure Alkali mit tief grüner Farbe auf, und es bleibt ein Gemenge von Manganoxydhydrat und Superoxydhydrat ungelöst zurück. Die grüne Lösung wird im luftleeren Raum über Schwefelsäure abgedampft, und giebt ein in grünen Krystallen anschiessendes Salz, welches aus Kali und Mangansäure besteht. Diese Säure konnte bis jetzt noch nicht isolirt erhalten werden. Nach Mitscherlich's Untersuchungen sind die mangansauren Salze isomorph mit den schwefelsauren und chromsauren, und die Mangansäure enthält 3 mal so viel Sauerstoff als das Manganoxydul. Sie besteht aus 1 Atom

Mangan und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\text{Mn}}$, ihr Atom wiegt 645,887, und sie enthält 53,552 proc. Mangan und 46,448 proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist ⅓ von ihrem Sauerstoffgehalt, nämlich 15,482.

b. Uebermangansäure. Diese Säure bildet sich in Verbindung mit Kali, wenn Mangansuperoxyd und Kalihydrat, entweder bei Zutritt der Luft oder mit Zusatz von Salpeter, bei ziemlich starker Hitze zusammen geglüht werden. Ein anderes, später von Wöhler angegebenes Verfahren besteht darin, dass man Kalihydrat mit chlorsaurem Kali zusammenschmilzt und der schmelzenden Masse nach und nach reines und wasserfreies Superoxyd in feinem Pulver zusetzt, so lange als es noch aufgelöst wird, und bis nach einigem Schmelzen eine Portion davon ungelöst bleibt. Auf diese letztere Art bildet sich nur übermangansaures Kali, während man nach der ersteren Methode oft nur eine grüne Masse bekommt, die nur Mangansäure enthält. Löst man aber diese in Wasser auf und sättigt das überschüssige Alkali mit Salpetersäure, so schlägt sich Mangansuperoxydhydrat nieder, und es bildet sich Uebermangansäure, wodurch sich die Flüssigkeit tief purpurroth färbt. Die Auflösungen ihrer Salze haben eine schön rothe Farbe, und es ist nur höchst wenig davon erforderlich, um eine Flüssigkeit stark zu färben.

Die Uebermangansäure kann isolirt dargestellt werden. In dieser Absicht bereitet man sich mangansaure Baryterde durch Glühen von salpetersaurer Baryterde mit Mangansuperoxyd. Die so erhaltene grüne, in Wasser unlösliche Masse wird zu feinem Pulver gerieben, mit Wasser vermischt und durch ein wenig verdünnte Schwefelsäure zersetzt, wodurch man eine rothe Auflösung von übermangansaurer Baryterde erhält. Diese wird durch Abdampfung concentrirt und die Baryterde alsdann durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure ausgefällt. Oder man bereitet übermangansaure Baryterde auf die Weise, dass man übermangansaures Silberoxyd (erhalten aus übermangansaurem Kali und salpetersaurem Silberoxyd) in Wasser auflöst und mit Chlorbarium genau zersetzt, worauf man diese Auflösung mit Schwefelsäure zersetzt. Die Uebermangansäure muss von den Niederschlägen abgegossen werden, weil sie beim Filtriren durch das Papier zersetzt wird. In dieser Auflösung, welche durch eine präch-

tig purpurrothe Farbe ausgezeichnet ist, hat die Uebermangansäure so wenig Beständigkeit, dass sie fast eben so leicht wie das Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird. Sie kann nicht durch Abdampfung in der Wärme concentrirt werden, da sie sich, nach Mitscherlich, schon zwischen $+30^\circ$ und 40° in Sauerstoffgas und niederfallendes Mangansuperoxydhydrat zersetzt. Denselben Einfluss übt das Sonnenlicht auf sie aus. Diese Auflösung zerstört die meisten Pflanzenfarben fast augenblicklich. Wiewohl sich die Uebermangansäure mit Ammoniak zu einem Salz verbinden lässt, so verträgt sie sich doch nicht mit einem Ueberschuss davon, sondern zersetzt sich damit unter Bildung von Wasser, Stickgas und Superoxydhydrat. Diess ist selbst der Fall, wenn die Säure mit Kali gesättigt ist. — Unter gewissen Umständen, vielleicht in einer anderen isomerischen Modification, scheint die Uebermangansäure beständiger zu sein. Hünefeld erhielt sie in einem solchen Zustande, dass sie aufbewahrt, abgedampft, wieder aufgelöst werden kann, etc. Zuerst bereitet er mangansauren Baryt aus Manganoxyd und salpetersaurem Baryt. Die grüne Masse wird mit warmem Wasser gewaschen, und dann mit so viel Phosphorsäure übergossen, als gerade zur Sättigung der Baryterde erforderlich ist. Hierbei entsteht eine concentrirte, fast dicke Auflösung von Uebermangansäure, und die ganze Masse lässt sich erhitzen, ohne auf andere Weise zersetzt zu werden, als dass sich die Baryterde vollständiger mit der Phosphorsäure verbindet. Die aufgelöste Säure wird abgegossen und bei gelinder Wärme zur Trockne abgedampft; indem man sie wieder auflöst, bleibt ein wenig in der Säure aufgelöst gewesener phosphorsaurer Baryt ungelöst zurück, der sich bei dem Abdampfen öfters in kleinen Krystallen absetzt. Nach abermaligem Abdampfen bleibt die Uebermangansäure als eine rothbraune, krystallinisch strahlige Masse zurück, die stellenweise den Glanz von Indigo zeigt. In Wasser ist sie wieder vollkommen löslich, und Hünefeld konnte darin weder Phosphorsäure noch Baryterde entdecken. — Als trockne Uebermangansäure und wasserfreie Schwefelsäure in einem Kolben zusammengeschmolzen und dann stärker erhitzt wurden, sublimirten sich carmoisinrothe Nadeln von Schwefelsäure und Mangansäure; stärker erhitzt, wurde die Masse grün. Von Wasser wurde das Sublimat zersetzt und

in schwefelsaures Manganoxydul verwandelt. Schon Chevillot hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure bis zu $+130^\circ$, violette, eigenthümlich riechende Dämpfe entwikkelten, die sich zu einer rothen, öligen Flüssigkeit condensirten, die aus Schwefelsäure und Uebermangansäure bestand.

Sauerstoff, Stickstoff und Chlor sind ohne Wirkung auf die Uebermangansäure; Jod verwandelt sich auf ihre Kosten in Jodsäure. Schwefel, Phosphor und Kohle verwandeln sich in ihrer Auflösung in Säuren. Ein Strom von Wasserstoffgas zersetzt dieselbe, so wie auch Phosphor- und Kohlen-Wasserstoffgas, alle Wasserstoffsäuren und Schwefelkohlenstoff. Von Sauerstoffsäuren mit einfachem Radical wird sie nicht verändert, wohl aber von denen mit zusammengesetztem Radical, so wie von allen niedrigeren Säurestufen. Sie oxydirt Metalle, selbst Silber. Sie wird von allen organischen Stoffen zersetzt, so dass sie, wie schon erwähnt, selbst nicht durch Papier filtrirt werden kann.

Mit Kali, Natron, Baryterde, Strontianerde, Silberoxyd etc. bildet die Uebermangansäure wohl characterisirte, krystallisirende Salze. Sie sind isomorph mit den überchlorsauren Salzen derselben Basen. — Die Nomenclatur der beiden Säuren des Mangans ist derjenigen von Säuren analoger Zusammensetzung nachgebildet; wir nennen also Mangansäure diejenige, welche in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure und Chromsäure entspricht, und Uebermangansäure, welche mit der Ueberchlorsäure proportional zusammengesetzt ist. Analog dieser besteht die Uebermangansäure aus 1 Doppelatom Mangan und 7 Atomen Sauerstoff, $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{\mathrm{M}}}\mathrm{n}$, ihr Atom wiegt 1391,774, und sie enthält 42,7045 proc. Mangan und 50,2955 proc. Sauerstoff. Ihre Sättigungscapacität ist $^1/_7$ von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 7,185.

Es ist gewiss ein sehr merkwürdiger Umstand, dass ein den Alkali bildenden Metallen so nahe verwandtes Metall, dessen Oxydul eine der stärksten Salzbasen ist, auf seinen höchsten Oxydationsstufen Säuren bildet. Gleichwohl liegt eine Tendenz dazu offenbar in der ganzen elektropositiven Metallreihe. Mit einer gewissen Portion Sauerstoff behält das Metall noch seine elektropositive Natur, mit einer ver-

mehrten Menge wird jene vermindert, hört aber nicht auf; eine noch grössere Menge zerstört dieselbe, und noch mehr darüber kehrt sie ganz um; d. h. in den niedrigsten Oxydationsgraden, worin das Radical vorherrscht, werden die elektrischen Beziehungen des Oxyds von denen des Radicals bestimmt, und in den höchsten, worin der Sauerstoff die Oberhand hat, werden sie von denen des Sauerstoffs bestimmt. Die Alkali bildenden Metalle bleiben dabei stehen, dass ihre elektropositiven Beziehungen im Superoxyde zerstört sind; aber es wäre nicht unmöglich, dass man künftig noch höhere und elektronegative Oxyde dieser Metalle entdeckte. Bei anderen Metallen, z. B. bei dem Uran und dem Eisen, ist das erste Oxyd eine starke Salzbasis, und die zweite auf einmal eine schwache, und spielt gegen die stärkere Basis die Rolle einer schwachen Säure; und endlich finden wir beim Kobalt und Mangan ein Superoxyd, welches ein elektrischer Leiter mit bestimmten elektronegativen Beziehungen ist, ähnlich denen der elektronegativen Metalle, und die nächste Oxydationsstufe darüber ist eine Säure, gleichsam als wäre das Superoxyd ihr Radical gewesen.

Schwefelmangan. Bergman versuchte vergebens, Mangan mit Schwefel zusammenzuschmelzen. Mangan scheint also mit Zink und Eisen die Eigenschaft gemein zu haben, erst bei einer so hohen Temperatur mit Schwefel verbunden werden zu können, dass dieser vorher verflüchtigt wird. In der Natur kommt das Mangansulfuret bisweilen als ein schwarzes, dichtes, hellglänzendes Fossil, Manganglanz genannt, vor, welches, gerieben, ein grünes Pulver giebt. Künstlich wird das Sulfuret auf dem trockenen Wege erhalten, wenn Manganoxyd, mit Schwefel gemengt, erhitzt wird. Es entwickelt sich schweflige Säure, und es bleibt ein grünes Pulver zurück, welches unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas in Säuren sich auflöst. Man hielt es lange für eine Verbindung von Manganoxydul mit Schwefel. Auf dem nassen Wege erhält man Schwefelmangan, wenn essigsaures Manganoxydul mit Schwefelwasserstoffgas, oder wenn ein Manganoxydulsalz mit einem Sulfhydrat gefällt wird. Der Niederschlag ist schön brandgelb, in's Rothe spielend, nimmt an der Luft erst eine ziegelrothe und dann eine weisse Farbe an. Auf ein Filtrum genommen, gewaschen, getrocknet und

in Destillationsgefässen erhitzt, giebt er Wasser und wird grün. Man hat es als schwefelwasserstoffsaures Manganoxydul angesehen; aber nach dem, was wir über das Verhalten des Schwefelwasserstoffs und im Allgemeinen der Wasserstoffsäuren zu Salzbasen vorzugsweise angenommen haben, ist es wahrscheinlicher, dass es wasserhaltiges Schwefelmangan ist. Das Mangansulfuret ist eine Schwefelbase, deren Salze in Wasser ein wenig löslich sind. Es besteht aus 1 Atom Mangan und 1 At. Schwefel, sein Atom wiegt 547,052, und es enthält 63,38 proc. Metall und 36,12 Schwefel.

Ob es höhere Schwefelungsstufen des Mangans giebt, entsprechend seinen höheren Oxydationsstufen, ist noch nicht untersucht. — Ein *Mangan-Oxysulfuret* erhält man, wenn man über rothglühendes schwefelsaures Manganoxydul Wasserstoffgas leitet. Es ist ein grünes Pulver, von hellerer Farbe als das reine Sulfuret. An der Luft bleibt es unverändert, aber beim schwachen Erhitzen entzündet es sich und verbrennt. Von Säuren wird es mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas aufgelöst. In einem Strom von Schwefelwasserstoffgas geglüht, verwandelt es sich in Sulfuret.

Phosphormangan. Man erhält es sehr leicht, nach den gewöhnlichen Methoden. Es ist weiss, metallisch glänzend, an der Luft unveränderlich, spröde, körnig im Bruch, und leichtflüssig. Durch Erhitzen von Chlormangan in PH^3 erhält man $Mn^3 P^2$ als schwarzes Pulver.

Kohlenstoffmangan. Wird Mangan in Berührung mit Kohle geschmolzen, so nimmt es, ähnlich dem Eisen, Kohlenstoff auf, und hinterlässt nachher bei Auflösung in Säuren einen ähnlichen Rückstand, wie das Roheisen.

Kieselmangan. Es entsteht, wenn ein Gemenge von Kieselsäure und Manganoxyd bei einer sehr hohen Temperatur durch Kohle reducirt wird. Das geschmolzene Kieselmangan bildet einen stahlgrauen Regulus, welcher, nach Sefström, selbst in Königswasser unlöslich ist, wenn er viel Kiesel enthält.

Legirungen des Mangans. Das Mangan kann mit mehreren Metallen, z. B. *Gold*, *Silber*, *Kupfer*, *Zinn* und *Eisen* zusammengeschmolzen werden. Von diesen verdient seine Verbindung mit dem Eisen die grösste Aufmerksam-

keit. Das Eisen verbindet sich leicht mit dem Mangan. Eine grössere Menge Mangan giebt dem Eisen eine weissere Farbe, macht es hart und spröde; davon hängt die grössere Anwendbarkeit des manganhaltigen Eisens zu Stahl ab. Ein wenig Eisen im Manganmetall macht es magnetisch und vermindert seine Oxydationsfähigkeit in der Luft. Mit *Quecksilber*, *Zink*, *Antimon* und *Blei* hat man es nicht verbinden können. Ob es sich mit den andern Metallen verbinden könne, ist noch nicht untersucht.

Im oxydirten Zustande wird das Mangan, wie schon erwähnt, zu verschiedenem chemischen Behufe, ferner zur Amethystfarbe der Glasflüsse und zum Malen auf Fayence und Porzellan angewandt. Seine Anwendung bei der Glasfabrikation war schon in älteren Zeiten bekannt. Plinius d. Ae. sagt, dass man mit *Lapis magnes* aus dem Glase Eisen und Farbentrübungen entferne, und von dieser Namenverwechselung mit dem Magnetstein hat das Mangan vermuthlich seinen Namen erhalten.

20. Cerium.

Das Cerium ist bis jetzt nur im oxydirten Zustande gefunden worden; es ist hauptsächlich in einem Mineral enthalten, welches auf der Bastnäs-Grube bei Riddarhytta in Westmanland in Schweden vorkommt, und welches wegen seiner Schwere von den älteren Mineralogen Bastnäs-Schwerstein genannt wurde. Dasselbe besteht aus kieselsaurem Ceroxydul, und ist nachher, nach dem darin enthaltenen Metall, Cerit genannt worden. Das Metall wurde im Jahre 1803 von Hisinger und mir, und gleichzeitig auch von Klaproth entdeckt, welcher den neuen Mineralkörper als eine Erde beschrieb, die er Ochroiterde nannte. Hisinger und ich gaben ihm den Namen Cerium *). Später wurde es von Eckeberg, Thomson und Wollaston auch in Mineralien von Grönland gefunden. Ich fand es in mehreren, in der

*) Derselbe ist von Ceres abgeleitet, was nachher mehrere Verfasser veranlasste, ihn zu Cererium zu berichtigen. Da aber die Ableitung von keiner Bedeutung, und der so geänderte Namen unangenehmer und schwieriger auszusprechen ist, so habe ich den Namen Cerium beibehalten.

Nähe von Fahlun vorkommenden Mineralien, in allen Gadoliniten, im Orthit, im Fluorcerium u. a.

Das Cerium ist schwer zu reduciren. Vauquelin reducirte weinsaures Ceroxydul in einer Retorte von Porzellan mit Kienruss und Oel. Er bekam das Metall in kleinen Kugeln, von welchen sich ein Theil sublimirt hatte. Es war grau, spröde, härter als Gusseisen, und nur in Königswasser auflöslich. Nach Vauquelin's Versuchen zu schliessen, lässt sich das Metall bei einer sehr hohen Temperatur verflüchtigen. Wird das Ceroxydul mit Kalium zusammen erhitzt, so reducirt es sich nicht, und man bekommt ein nichtmetallisches, graues Pulver, welches grösstentheils Oxydul ist. Es lässt sich aus seinen Auflösungen in Säuren weder von der elektrischen Säule, noch von Kalium reduciren. Aber durch Children's grosse Batterie von 22 Paaren 2 Ellen langer Platten wurde es reducirt, verflog und verbrannte dabei mit lebhaftem Feuer. — Im pulverförmigen Zustande erhält man, nach Mosander's Versuchen, das Cerium reducirt, wenn man Chlorcerium durch Kalium zersetzt. Man verfährt am besten folgendermaassen: Man bereitet sich Cerchlorür dadurch, dass man Schwefelcerium, welches sich in einer, an einem Stück Glasröhre ausgeblasenen Kugel befindet, in einem, von atmosphärischer Luft vollkommen freien Strom von Chlorgas erhitzt. Es bildet sich Chlorschwefel, welcher mit dem überschüssigen Chlorgas weggeht, und Cerchlorür, welches zurückbleibt. Ueber dieses treibt man nun, während man es erhitzt, Dämpfe von Kalium, so lange diese noch absorbirt werden. Alsdann schneidet man die Kugel ab, und wirft sie in Alkohol von 0,84. Das Chlorkalium, so wie noch vorhandenes freies Kalium, welches sich oxydirt, lösen sich auf, und das Cerium bleibt zurück. Eine kleine Menge davon oxydirt sich indessen; um diese Wirkung zu schwächen, kann man den Alkohol bis zu 0° abkühlen. Sobald alles Chlorkalium ausgezogen ist, trennt man es schnell vom Alkohol, presst es aus und trocknet es im leeren Raum. Es stellt eine dunkel chocoladebraune, pulverförmige Masse dar, die unter dem Polirstahl einen dunkelgrauen metallischen Strich giebt. In diesem Zustande leitet es nicht die Elektricität zwischen einem hydroelektrischen Paar. An der Luft erhitzt, entzündet es sich noch vor dem Glühen, und verbrennt mit Lebhaftigkeit zu

Ceroxyd. Nach Mosander's Dafürhalten hat das pulverförmige Cerium eigentlich eine rothe Farbe; denn wenn man es, wie es bisweilen geschieht, mit einem basischen Salz gemengt erhält, und man es mit einer verdünnten Säure behandelt, so geht die Farbe des noch nicht aufgelösten Antheils durch alle Nüancen von Roth, in dem Maasse, als sich die Menge des Metalls vermindert, bis zuletzt nur das farblose basische Salz bleibt. An der Luft oxydirt sich das Cerium auf Kosten ihrer Feuchtigkeit, und dunstet dabei ein sehr unangenehm riechendes Wasserstoffgas aus, ähnlich dem vom Mangan. In Wasser, besonders in warmem, oxydirt es sich rasch unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Das Wasser wird dabei nicht alkalisch. Selbst die verdünntesten Säuren beschleunigen sehr die Oxydation. — Es bleibt nun noch zu ermitteln übrig, was die von Vauquelin erhaltenen, sublimirten Metallkugeln gewesen sind.

Das Atom des Ceriums wiegt 574,696 und wird mit Ce bezeichnet.

Ceroxyde. Das Cerium bildet zwei Oxydationsstufen, Ceroxydul und Ceroxyd. *1. Ceroxydul.* Aus dem Cerit, welcher nach Hisinger's Analyse aus 68,6 proc. Ceroxydul, 18 Kieselsäure, 1,25 Kalkerde, 2 Eisenoxyd und 9,5 Wasser besteht, scheidet man es folgendermaassen ab: Man kocht das gepulverte Mineral mit Königswasser, verdunstet die Auflösung zur Trockne, und löst die Masse, nachdem man sie gelinde erhitzt hat, wieder in Wasser auf. Die abfiltrirte Auflösung versetzt man mit benzoësaurem Ammoniak, wodurch benzoësaures Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Der Niederschlag, welcher ein Gemenge von Ceroxydul und Ceroxyd ist, wird in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die Auflösung zur Trockne verdunstet, und die Masse in einer Retorte geglüht, bis sich kein Chlor mehr entwickelt. Das zurückbleibende Chlorür wird alsdann in Wasser gelöst und durch kaustisches Kali zersetzt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag ist *Ceroxydulhydrat*, welches beim Auswaschen durch den Einfluss der Luft schnell gelb zu werden anfängt.

Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist es bis jetzt noch

nicht gelungen, das Ceroxydul in reinem, wasserfreiem Zustande darzustellen. Versucht man, kohlensaures Ceroxydul in Destillationsgefässen zu glühen, so erhält man einen gelben Rückstand, welcher Ceroxyd enthält, gebildet auf Kosten eines Theiles der Kohlensäure; und glüht man das Oxyd in Wasserstoffgas, so erhält man denselben gelben Körper, welcher aus einer Verbindung der beiden Oxyde besteht.

Nach **Hisinger** sind im Ceroxydul 100 Th. Metall mit 17,40 Th. Sauerstoff verbunden, oder es besteht aus 1 At. Cerium und 1 At. Sauerstoff, $\dot{\mathrm{Ce}}$; sein Atom wiegt 674,696, und es enthält 85,18 proc. Metall und 14,82 Sauerstoff.

2. *Ceroxyd.* Man erhält es durch Glühung des salpetersauren Ceroxyduls, oder durch Glühung des kohlensauren Ceroxyduls bei Luftzutritt. Das geglühte Oxyd ist ziegelroth und pulverförmig. Es wird in Säuren leicht aufgelöst. Mit Chlorwasserstoffsäure entwickelt es beim Erwärmen Chlor. In der äusseren Flamme mit Borax oder phosphorsaurem Natron-Ammoniak geschmolzen, wird das Oxyd zum klaren Glase aufgelöst, welches, noch heiss, tiefroth ist, aber beim Erkalten die Farbe verliert. In der inneren Flamme wird das Glas farbenlos. Werden klare Glaskugeln von Ceroxyd mit Borax und mit dem Phosphorsalze zusammengeschmolzen, so werden sie nachher undurchsichtig. Nimmt man mehr Oxyd, als der Fluss aufnehmen kann, so mischt es sich mit dem Glase zum gelblichen Email. Wird eine Auflösung eines Ceroxydsalzes durch kaustisches Kali gefällt, so wird eine schleimige hellgelbe Materie niedergeschlagen, welche *Ceroxydhydrat* ist, das beim Trocknen dunkelgelb wird. Wird ein Oxydsalz durch kaustisches Ammoniak gefällt, so ist der Niederschlag gewöhnlich ein basisches Salz. Das Hydrat wird weder auf dem nassen, noch auf dem trocknen Wege von kaustischen Alkalien aufgelöst, aber kohlensaure Alkalien lösen es etwas mit gelber Farbe auf.

Im Ceroxyd nehmen 100 Metall 1½ mal so viel Sauerstoff als im Oxydul auf; es besteht also aus 1 Doppelatom Cerium und 3 At. Sauerstoff, $\dddot{\mathrm{Ce}}$, sein Atom wiegt 1449,392, und es enthält 79,30 proc. Cerium und 20,70 Sauerstoff.

Ceroxyd-Oxydul. Es wird gebildet, wenn Ceroxyd in einem Strome von Wasserstoffgas geglüht, oder wenn oxal-

saures oder kohlensaures Ceroxydul durch trockne Destillation in strenger Weissglühhitze zersetzt werden. Es bildet ein citrongelbes Pulver, welches sich in Chlorwasserstoffsäure mit Entwickelung von Chlor auflöst, und welches sich durch Verbrennung in offner Luft in Oxyd verwandelt. Das Verhältniss, worin beide Oxyde mit einander verbunden sind, ist noch nicht untersucht.

Schwefelcerium. Es wurde zuerst von **Mosander** dargestellt. Es bildet sich, unter Verbrennungs-Erscheinung, beim Erhitzen von Cerium in Schwefelgas. Ausserdem kann es auf zweierlei Art erhalten werden, und besitzt nach der verschiedenen Bereitungsart auch verschiedenes Ansehen. Leitet man in der Glühhitze Schwefelkohlenstoff über kohlensaures Ceroxydul, so erhält man ein Schwefelcerium, welches roth ist, ähnlich der Mennige, porös und leicht. Von Luft und Wasser wird es nicht verändert. Wird Ceroxyd mit Schwefelkalium in grossem Ueberschuss in einem bedeckten Gefässe und bei Weissglühhitze geschmolzen, und hierauf die Hepar mit Wasser ausgezogen, so bleibt Schwefelcerium in Form ganz kleiner, gelber, glänzender Schuppen zurück, welche mit gepulvertem Musivgold Aehnlichkeit haben und, unter dem Microscop betrachtet, mit gelber Farbe sich durchscheinend zeigen. — Diese beiden, dem Aeusseren nach ungleichen Arten von Schwefelcerium werden von Säuren leicht mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und ohne Rückstand von Schwefel aufgelöst. Von dem gelben erhält man bisweilen eine geringe Spur davon, welche jedoch nicht wesentlich zur Zusammensetzung zu gehören scheint. Das Schwefelcerium enthält 74 proc. Cerium und 26 proc. Schwefel, oder 1 Atom von jedem, $\acute{C}e$.

Das Cerium hat noch eine höhere Schwefelungsstufe, welche in der Zusammensetzung dem Oxyde entspricht; sie konnte aber noch nicht in isolirter Gestalt erhalten werden, jedoch in Verbindung mit elektronegativen Schwefelmetallen als ein Schwefelsalz. Versucht man, mit Schwefelkalium ein Oxydsalz niederzuschlagen, so erhält man ein Gemenge von Oxydulhydrat und Schwefel.

Man erhält ein *Oxysulfuret*, wenn kohlensaures Ceroxydul mit Schwefel destillirt, oder in einem Strom von

Schwefelwasserstoffgas geglüht wird. Es ist ein grünliches Pulver, welches sich in Säuren mit Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel auflöst. Es enthält gewöhnlich eine mechanische Einmengung von etwas basischem schwefelsaurem Ceroxydul.

Phosphor, den man in eine neutrale und concentrirte Auflösung von Cerchlorür eingelegt hat, umkleidet sich nach und nach mit einem Häutchen, welches durch Schmelzen des Phosphors in warmem Wasser leicht abgeschieden werden kann. In der Luft wird es zersetzt, giebt phosphorige Säure und lässt phosphorsaures Ceroxydul zurück. Es scheint nur ein Gemenge von phosphorsaurem Salz und Phosphor zu sein; denn nach Mosander's Versuchen, gelingt es nicht einmal durch Erhitzen von metallischem Cerium in Phosphorgas beide Körper mit einander zu verbinden; und setzt man phosphorsaures Ceroxydul in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel einer heftigen Hitze aus, so sintert die Masse zusammen, ohne aber reducirt zu werden.

Kohlencerium. Ceroxyd, in einer Porzellanretorte mit Oel destillirt, giebt, nach Laugier, ein schwarzes Pulver, welches Kohlencerium ist. Noch warm herausgenommen, entzündet es sich und verglimmt. Setzt man, nach Mosander, oxalsaures Ceroxydul in einer Porzellanretorte der Glühhitze aus, und behandelt den Rückstand mit Säuren, so hinterlassen diese ein Kohlencerium, welches in Säuren unlöslich ist, welches aber nach dem Trocknen beim Erhitzen mit Lebhaftigkeit zu Ceroxyd verbrennt. Man erhält es ebenfalls durch gelindes Glühen von weinsaurem Ceroxydul. Bei seiner Verbrennung erleidet es keine Gewichtsveränderung und scheint demnach auf 1 Atom Cerium 2 At. Kohlenstoff zu enthalten.

Selencerium. Es wird erhalten durch Glühen von selenigsaurem Ceroxydul in einem Strom von Wasserstoffgas. Enthält das Salz etwas Oxydsalz beigemengt, so sublimirt sich ein wenig Selen. Das so dargestellte Ceriumseleniet ist ein bräunlich rothes Pulver, das an der Luft nach Selenwasserstoffgas riecht, von Wasser nicht verändert, aber von Säuren unter Entwickelung von Selenwasserstoffgas aufgelöst wird. An der Luft erhitzt, verbrennt es, es subli-

mirt sich ein wenig selenige Säure, und es bleibt ein in Säuren sehr wenig lösliches, weisses, basisches selenigsaures Salz in Pulvergestalt zurück.

Verbindungen anderer Metalle mit dem Cerium sind kaum bekannt. Gahn reducirte das Oxyd mit Kohle und mit Eisenoxydul, und bei einem anderen Versuche mit Bleioxyd gemischt. Das erstere Gemenge gab eine graue, poröse Masse, die sich beim Feilen metallisch zeigte, vom Magnet gezogen wurde, und welche sehr spröde war. Das Gemenge von Bleioxyd, Ceroxyd und Kohle gab eine schwarze, wenig zusammenhängende Masse, die mit einem polirten Blutstein auf Papier gerieben, metallischen Glanz annahm. Nur in einem zusammengefalteten Papier aufbewahrt, hat sie sich, nach Verlauf von 19 Jahren, unverändert erhalten.

Nachträge.

Zu Band II. Seite 92. — *Ueberjodsäure.* Magnus und Ammermüller haben beim Jod noch eine höhere Oxydationsstufe, als die Jodsäure ist, entdeckt, welche in ihrer Zusammensetzung mit der Ueberchlorsäure proportional ist, und der also der Name Ueberjodsäure zukommt.

Diese Säure wird auf folgende Art dargestellt: Man löst jodsaures Natron und wenigstens 3mal so viel kaustisches Natron, als das Salz bereits enthält, in Wasser auf und leitet in diese Auflösung Chlorgas; es bildet sich hierbei Chlornatrium und überjodsaures Natron, welches sich mit Natron zu einem basischen Salz verbindet, das im Wasser so schwerlöslich ist, dass es sich abscheidet. Dieses Salz wird in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst, und diese Lösung in der Wärme verdunstet, wobei neutrales überjodsaures Silberoxyd in pomeranzengelben Krystallen anschiesst. Dieses Salz hat die Eigenschaft, von Wasser in der Art zerlegt zu werden, dass dieses die Hälfte der Säure auszieht, und das Silberoxyd mit der andern Hälfte verbunden zurücklässt. Aus der gebildeten Auflösung wird die Ueberjodsäure durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Die Krystalle sind in der Luft unveränderlich; ihre Auflösung in Wasser wird durch Kochen nicht zersetzt. Von Chlorwasserstoffsäure wird die Säure zersetzt, unter Freiwerden von Chlor und Bildung von Jodsäure. Durch höhere Temperatur wird sie in Jod und Sauerstoffgas zersetzt. Sie besteht aus 69,292 proc. Jod und 30,708 proc. Sauerstoff, oder aus 2 At. Jod und 7 At. Sauerstoff, $= \dddot{\text{I}}$. Ihre Sättigungscapacität ist 1/7 von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 4,387.

Seite 148. — *Brenzcitronensäure.* Sie ist von Dumas analysirt worden: Nach ihm besteht sie aus 54,07 Kohlenstoff, 3,53 Wasserstoff und 42,40 Sauerstoff, $= C^5 H^4 O^3$. Ihre Sättigungscapacität ist 1/3 von ihrem Sauerstoffgehalt, oder 14,13. Die wasserhaltige Säure enthält 1 Atom Wasser.

Zu Band III. Seite 211. — *Iridium* und *Osmium.* Die leichteste und vortheilhafteste Methode, aus dem schwar-

Bayerische Staatsbibliothek München

zen, pulverförmigen Rückstand, der bei der Auflösung der Platinerze in Königswasser ungelöst zurückbleibt, Iridium und Osmium auszuziehen, ist von Wöhler angegeben worden. Man vermischt diesen Rückstand mit seinem gleichen Gewicht verknisterten und feingeriebenen Kochsalzes, füllt dieses Gemenge in eine weite und lange Glasröhre, bringt sie zum schwachen Glühen und leitet Chlorgas hindurch, so lange es noch von der Masse absorbirt wird. Ohne dass das Titaneisen angegriffen wird, bildet sich hierbei Iridium- und Osmium-Natriumchlorür und, auf Kosten der Feuchtigkeit des Chlorgases, viel Osmiumsäure, die sich verflüchtigt und in einem an die Röhre befestigten Ballon oder in Ammoniak aufgefangen wird. Der Inhalt der Röhre wird hierauf mit Wasser behandelt, wobei sich die gebildeten Doppelsalze mit tief braunrother Farbe auflösen, und das Titaneisen etc. zurückbleibt. Die Auflösung enthält viel Osmiumsäure, die von zersetztem Chlorosmium herrührt; diese scheidet man zuerst durch theilweise Destillation der decanthirten Flüssigkeit ab, indem man das Destillat in Ammoniak auffängt. Die zurückbleibende Auflösung wird nach dem Filtriren mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron versetzt, damit eingetrocknet und die Masse schwach geglüht. Sie besteht nun aus Iridiumsesquioxydul und Chlornatrium, welches letztere man mit Wasser auszieht. Das Iridiumoxyd enthält noch, ausser Osmium und Natron, besonders Eisen. Man reducirt es in Wasserstoffgas zu Metall, und zieht alsdann das Eisen und Natron mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure aus. Bei dieser Behandlung des Platinrückstandes verliert er im Durchschnitt 25 bis 30 Procent an Gewicht. Er ist aber dann noch nicht erschöpft, sondern verliert, bei einer nochmaligen Behandlung mit dem halben Gewicht Kochsalz und mit Chlor, nochmals 5 bis 7 Procent, bestehend aus Iridium, Osmium und Eisen. Nach dieser Behandlung kann man mit Königswasser noch einige Procent Platin ausziehen. Auch enthält dieser Rückstand gewöhnlich etwas Silber, in Gestalt von Chlorsilber, welches man vorher mit Ammoniak ausziehen kann.

Gedruckt bei Jérôme Hotop in Cassel.

Bayerische Staatsbibliothek München

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: 3. Band

Dresden ; Leipzig 1834

BHS II I 43-3
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707809-2